Untersuchungen der Hydrate des Vanadin (IV)-oxid-dichlorids und der Dibromovanadin (IV)-säure

von

WOLFGANG PESTLIN

1960

Untersuchungen der Hydrate des Vanadin(IV)-oxid-dichlorids und der Dibromovanadin(IV)-säure

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Wolfgang Pestlin
aus Hamburg

Hamburg
1 9 6 0

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. H. R e m y

Hamburg, den 20. Juli 1960

(Professor Dr. E. Otremba)
Dekan

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Heinrich R e m y von November 1957 bis April 1960 im Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie, der Universität Hamburg angefertigt.

Für die stete Förderung und Unterstützung während der Ausführung der Arbeit bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. R e m y, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Hamburg, im Mai 1960

Wolfgang Pestlin

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	5
I. Beschreibung der zur volumetrischen Bestimmung von Wasserdampf- und Halogenwasserstoffmengen verwendeten Apparatur	7
Die Eichung der Apparatur	
1. Bestimmung der Volumina der Kolben V_1, V_2, SK und P_2O_5-K	12
2. Bestimmung der Volumina der Leitungen des Innenteils und der Spirale des Spiralmanometers (Raum "C")	14
3. Die Eichung des Schrägrohrmanometers	17
II. Apparatur zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampftension	20
III. Die Hydrate des Vanadin(IV)-oxid-dichlorids	22
1. Darstellung, Eigenschaften und analytische Untersuchungen	22
a) $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$	22
b) $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$	23
c) $VOCl_2 \cdot H_2O$	24
d) Analytische Untersuchungen der Ausgangsstoffe	27
e) Überführungsmessungen	29
f) Kryoskopische Messungen	31
2. Der isotherme Hydratabbau	34
3. Analytische Untersuchungen des Abbauprodukts	45
4. Messung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampftension	46

Seite

IV. Die Hydrate des Vanadin(IV)-oxid-dibromids bzw. der Dibromovanadin(IV)-säure 55

1. Darstellung, Eigenschaften und analytische Untersuchungen 55
   a) $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$ bzw. $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$ 55
   b) $VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$ bzw. $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$ 57
   c) $VOBr_2 \cdot H_2O$ bzw. $H[VO(OH)Br_2]$ 57
   d) Analytische Untersuchungen der Ausgangsstoffe 60
   e) Überführungsmessungen 61
   f) Kryoskopische Untersuchungen 62
2. Der isotherme Hydratabbau 64
3. Analysen des Abbauprodukts 71
4. Messung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampftension 72

Zusammenfassung 79

Literatur 81

Einleitung

Im Jahre 1831 beschrieb Berzelius (5) in einer Veröffentlichung über die "Vanadinoxy-Salze und ihre entsprechenden Haloidsalze" die Reduktion von Vanadin(V)-oxid mit Chlorwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffsäure. Er stellte fest, daß die konzentrierten Lösungen beider Reaktionsprodukte verschieden gefärbt sind. So konnte er "das Chlorür zu einem dicken blauen Syrup eindampfen, aus dem nichts krystallisiert". Eine konzentrierte Lösung des Bromids dagegen hatte grüne Farbe. Die von Berzelius aus dieser Lösung unter Äthanolzugabe gefällte Verbindung soll nach Ditte (7) der Zusammensetzung $V_2O_3Br,HBr,7H_2O$ entsprechen.

Beim Eindunsten einer Lösung von V_2O_5 in konzentrierter Salzsäure fand Berzelius später "das blau oder schwarz gefärbte flüssige Hydrat $V_2O_2Cl_4,5H_2O$". Diese Verbindung wurde auch in späteren Veröffentlichungen beschrieben und in gleicher Weise formuliert (6); jedoch wurden vom Chlorid "beim Darstellen größerer Mengen" auch grüne Kristalle gewonnen, die sich in Wasser mit grüner Farbe lösten. Dieser Verbindung wurde die Formel $V_2O_3Cl_2,4H_2O$ zugeschrieben (7).

In der vorliegenden Arbeit werden Methoden zur Darstellung kristalliner Verbindungen der analytischen Zusammensetzung $VOCl_2 \cdot aq$ und $VOBr_2 \cdot aq$ beschrieben. Es wird untersucht, welche Hydrate sich durch den isothermen Hydratabbau nachweisen lassen. Die von den Hydraten abgegebenen Wassermengen werden volumetrisch bestimmt; jedoch wird der Wasserdampf nicht, wie in einer früheren Arbeit (3), mittels einer Quecksilberdiffusionspumpe abgesogen, sondern durch Phosphorpentoxid absorbiert. Hierdurch wird es ermöglicht, die beim Abbau der Hydrate auftretenden Hydrolysen messend zu verfolgen.

Ferner wird über Überführungsmessungen und kryoskopische Untersuchungen berichtet, die einen Beitrag zur Aufklärung der eingangs beschriebenen Farberscheinungen liefern.

Die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks bzw. des Halogenwasserstoffdrucks über den einzelnen Hydraten von der Temperatur wurden ermittelt und die sich daraus ergebenden Enthalpien berechnet.

I. Beschreibung der zur volumetrischen Bestimmung von Wasserdampf- und Halogenwasserstoffmengen verwendeten Apparatur

Zur genauen volumetrischen Bestimmung von Wasserdampfmengen bei Zimmertemperatur war es bei den häufig sehr geringen Dampfdrucken der Hydrate erforderlich, die üblichen Druckmeßmethoden so zu verändern, daß Ablesefehler auch bei kleinen Drucken nicht wesentlich ins Gewicht fallen. So war das von H ü t t i g (1) konstruierte Tensieudiometer mit einer Meßgenauigkeit von etwa 0,2 Torr für diese Untersuchungen nicht ohne weiteres verwendbar. Die von Z i n t l und L e v e r k u s (2) beschriebene Methode der volumetrischen Bestimmung von Wasserdampfmengen ließ sich nur für orientierende Messungen verwenden. Die volumetrische Wasserdampfbestimmung ist bereits von H ü t t i g bei einem i s o b a r e n Abbau angewandt worden (18). Es wird hier eine Apparatur verwandt, die genauere Messungen bei einem i s o t h e r m e n Abbau ermöglicht.

Die von mir benutzte Apparatur (Abb. 1) besteht aus einem "Innenteil", in dem der Abbau der Hydrate erfolgt, und einem "Außenteil", in dem der jeweilige Dampfdruck der Substanz bestimmt wird. Beide Teile sind über ein Quarzspiralmanometer, (A in Abb. 1), das mit seiner zu einer Kapillare ausgezogenen Spirale an den "Innenteil" und mit seinem äußeren Volumen an den "Außenteil" angeschlossen ist, miteinander verbunden. Der "Innenteil" reicht vom Hahn H_1 bis zur Spirale, der "Außenteil" vom äußeren Volumen des Spiralmanometers bis zum Hahn H_7. Schon sehr geringe Druckdifferenzen zwischen beiden Teilen der Apparatur sind bei mikroskopischer Ablesung am Spiralmanometer durch Ausschläge der Kapillare zu erkennen.

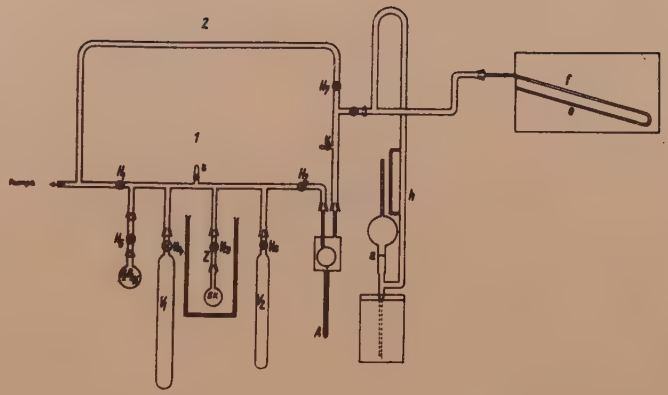

Abbildung 1: Apparatur für den isothermen Abbau von Hydraten

Die Anordnung der indirekten Druckmessung ist deshalb gewählt worden, weil Dampfdrucke unter zwei Torr mit einem Vakuummeßgerät nach Mc Leod bestimmt werden sollten. Ein solches Gerät ist aber nur für die Messung des Druckes nicht kondensierbarer Gase geeignet.

Drucke über 2 Torr werden im "Außenteil" mit einem schräggestellten Manometerrohr bestimmt. Der Neigungswinkel dieses Rohres beträgt 12° 10'. Verschiebt sich der Quecksilbermeniskus in jedem Schenkel um 0,1 mm, so entspricht dies einer Druckänderung von $2 \cdot 0{,}1 \cdot \sin 12^{\circ}\ 10' = 0{,}04_2$ Torr.

Soll ein Druck im "Innenteil" bestimmt werden, so wird über den Kapillarhahn K (Abb. 1) in einem Trockenturm mit Blaugel getrocknete Luft in den "Außenteil" gegeben, bis der Zeiger des Spiralmanometers ungefähr seine Nullstellung erreicht hat, in beiden Teilen der Apparatur also annähernd der gleiche Druck herrscht. Dieser Druck wird mit dem Mc Leod-Meßgerät, bzw. mit dem Schrägrohrmanometer bestimmt. Geringe Abweichungen der Spirale von ihrer Nullstellung werden auf einer im Okkular des Ablesemikroskops des Spiralmanometers angebrachten geeichten Skala abgelesen und bei der Bestimmung des Drucks im "Innenteil" berücksichtigt. Bei größeren Druckdifferenzen zwischen dem "Außenteil" und dem "Innenteil" ist dies jedoch, wie die Eichmessungen des Spiralmanometers (Tab. 1) ergaben, nicht möglich.

Die Eichung des Spiralmanometers wurde in folgender Weise durchgeführt:

Nach vollständigem Evakuieren der Apparatur über die Hauptleitungen 1 und 2 (Abb. 1) mit einer elektrisch beheizten Quecksilberdiffusionspumpe wurde die Nullstellung der Kapillare auf der Skala bestimmt. Über den Kapillarhahn K wurde nunmehr eine kleine Menge mit Blaugel getrockneter Luft in den "Außenteil" der Apparatur gegeben. Da der

"Innenteil" vollständig evakuiert war, (10^{-4} Torr), entsprach der im "Außenteil" mit dem Mc Leod-Meßgerät bestimmte Druck $p_{außen}$ praktisch der Druckdifferenz zwischen dem "Außenteil" und dem "Innenteil" der Apparatur. Nach Ablesen der Zeigerstellung auf der Skala (diese Werte sind in Tab. 1 mit negativem Vorzeichen angegeben), wurde über den Kapillarhahn B getrocknete Luft in den "Innenteil" gegeben, bis der Zeiger des Spiralmanometers seine Nullstellung genau wieder erreicht hatte, jetzt also auch im "Innenteil" der mit dem Mc Leod-Meßgerät gemessene Luftdruck (p_{innen}) herrschte. Wurde nuhmehr der "Außenteil" der Apparatur über die Hauptleitung 2 vollständig evakuiert, so wurde ein Ausschlag der Kapillare in die entgegengesetzte Richtung durch den Luftdruck im "Innenteil" hervorgerufen (positive Werte in Tab. 1).

Tabelle 1
Eichung des Spiralmanometers

$p_{innen} - p_{außen}$ (Torr)	Ausschlag der Spirale (Skalenteile)	Druckdifferenz je Skalenteil (Torr/Skalenteil)
-0,04	-0,9	$0,04_4$
-0,08	-1,8	$0,04_4$
-0,09	-2,2	$0,04_1$
+0,09	+2,3	$0,03_9$
-0,10	-2,4	$0,04_2$
+0,10	+2,5	$0,04_0$
-0,12	-2,5	$0,04_8$
+0,12	+2,5	$0,04_8$
-0,17	-3,6	$0,04_7$
+0,17	+3,4	$0,05_0$
-0,26	-5,3	$0,04_9$
+0,26	+5,0	$0,05_2$
-0,34	-6,0	$0,05_7$
+0,34	+5,7	$0,05_9$

Um auch über Hydrolysenerscheinungen quantitative Aussagen machen zu können, wurde, anders als bei der Untersuchung der Hydrate des Vanadylsulfats (3), ein weiteres Kölbchen an den Substanzteil angeschlossen. Dieses Kölbchen wurde mit Phosphorpentoxid, fein verteilt auf Glaswolle, beschickt (Abb. 1: P_2O_5 - K). Es konnte durch den Hahn H_6 von der übrigen Apparatur abgeschlossen werden. Dadurch wurde eine volumetrische Bestimmung von Wasserdampf- und Halogenwasserstoffmengen nebeneinander ermöglicht.

Die Trocknung von Chlorwasserstoffgas mit Phosphorpentoxid ist von B a k e r (20) beschrieben worden. Spätere Untersuchungen von H. T r a n n (21) haben jedoch gezeigt, daß Chlorwasserstoffgas sich mit Phosphorpentoxid unter Bildung von $POCl_3$ und H_2O umsetzen kann. Eigene Messungen bei Chlorwasserstoffdrucken von etwa 300 Torr bestätigten die Beobachtungen von T r a n n. Die Reaktion setzt jedoch nicht sofort ein, sondern verläuft zunächst außerordentlich langsam. Sehr viel schneller verläuft die Reaktion dann, wenn man P_2O_5 verwendet, das schon einmal mit Chlorwasserstoff reagiert hat. Bei kleinen Halogenwasserstoffdrucken (bis etwa 20 Torr) reagiert "reines" Phosphorpentoxid, d. h. solches, das noch nicht mit Halogenwasserstoff zur Reaktion gebracht wurde, weder mit Chlorwasserstoff noch mit Bromwasserstoff im merklichen Betrage. Auch bei Verwendung von mit Wasser angefeuchtetem Phosphorpentoxid wurde in dem angegebenen Druckbereich eine Umsetzung nicht beobachtet.

Bei Anwendung des idealen Gasgesetzes berechnet sich die Gasmenge m (in mg), die bei einem bestimmten Druck p (in Torr) und einer bestimmten Temperatur T (in ^{o}K) in einem Raum der Apparatur vom Volumen v enthalten ist, nach der Formel:

$$m = v \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273,16}{T} \cdot \frac{M \cdot 1000}{22415} \qquad \ldots (1)$$

M = Molekulargewicht des Gases.

Die Gleichung (1) läßt sich zur Berechnung von Gasmengen bei Drucken bis zu 10 Torr, wie sie beim Abbau der Hydrate gemes-

sen wurden, ohne weiteres anwenden. Die Abweichungen von den nach der v a n d e r W a a l s schen Gleichung (für kleine Drucke) berechneten Werten

$$m' = \frac{p \cdot v \cdot M \cdot 1000}{(RT - Bp)} , \qquad (1a)$$

B = zweiter Virialkoeffizient

betragen, wenn man die in der Tab. 7 von U h l i g - J o s t (25) angegebenen Daten zugrunde legt, weniger als 0,01 %.

Zum Abbau wurde die zu untersuchende Substanz in das Kölbchen SK (Abb. 1) eingewogen, das über das Zwischenstück Z an die Apparatur angeschlossen werden kann. Das Kölbchen taucht in ein Dewargefäß, in das mit einer Umlaufpumpe Wasser konstanter Temperatur aus einem Thermostaten umgepumpt wird. Die Kolben V_1 und V_2 dienen als Zusatzvolumina, um auch bei kleinen Gleichgewichtsdrucken bei jedem Abbauschritt eine hinreichend große Menge Wasserdampf absorbieren zu können. Sie lassen sich durch die Hähne H_4 und H_5 von der übrigen Apparatur abschließen. Um Wasserdampfkondensation in der Apparatur - vor allem in der Quarzkapillare - zu vermeiden, wurden die Temperaturen, bei denen der Abbau vorgenommen wurde, so gewählt, daß der Wasserdampfdruck der einzelnen Hydrate 8 Torr nicht überschritt.

Die Eichung der Apparatur

1. Bestimmung der Volumina der Kolben V_1, V_2, SK und P_2O_5-K

Die Bestimmung der Volumina der beiden Zusatzkolben bis zu den Hähnen H_4 und H_5 wurde durch Auswägen mit Wasser vorgenommen. Das Volumen des Substanzkolbens bis zum Hahn H_3 und das des P_2O_5-Kolbens bis zum Hahn H_6 wurden mit Quecksilber bestimmt. Bei den Wägungen wurde der Auftrieb der zusätzlich aufgelegten Messinggewichte in der

Luft berücksichtigt. Das "wahre" Volumen ergibt sich danach zu:

$$v = \frac{m(1 - \frac{a}{b})}{c} \qquad (2)$$

Hierin bedeuten:

v = Volumen des Kolbens
m = festgestellte Gewichtszunahme
a = Dichte der Luft
b = Dichte der Gewichte
c = Dichte des Wassers bzw. des Quecksilbers

Vor der ersten Wägung wurden die Kolben an der Apparatur vollständig evakuiert und die Hähne geschlossen. Nach dieser Wägung wurden die Kolben mit Wasser bzw. Quecksilber gefüllt und erneut gewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen ergibt sich der Wert m.

Es wurden folgende Volumina ermittelt:

V_1

t	Gewicht luftleer	Gewicht mit Wasser	m	v
(°C)	(g)	(g)	(g)	(ml)
20,0	374,9	1658,6	1283,7	1285,8
18,4	374,8	1658,8	1284,0	1285,7
20,0	374,8	1658,4	1283,6	1285,7
			Mittel	1285,7

V_2

t	Gewicht luftleer	Gewicht mit Wasser	m	v
(°C)	(g)	(g)	(g)	(ml)
22,5	202,00	552,70	350,70	351,46
23,0	201,96	552,53	350,57	351,38
22,0	202,00	552,54	350,54	351,26
			Mittel	351,37

SK

t	Gewicht luftleer	mit Quecks.	m	v
(°C)	(g)	(g)	(g)	(ml)
18,0	53,1	1149,9	1096,8	80,91
20,0	53,2	1149,9	1096,7	80,95
19,0	53,2	1150,0	1096,8	80,95

P_2O_5-K

t	Gewicht luftleer	mit Quecks.	m	v
(°C)	(g)	(g)	(g)	(ml)
26,0	66,3	1182,7	1116,4	82,49
26,0	66,3	1183,5	1117,2	82,55
		mit Wasser		
22,0	66,30	148,65	82,35	82,53
			Mittel	82,52

---

2. Bestimmung der Volumina der Leitungen des Innenteils und der Spirale des Spiralmanometers (Raum "C")

Der Raum "C" umfaßt das Gesamtvolumen der Hauptleitung 1 von dem Hahn H_1 bis zur Spitze der Spirale des Spiralmanometers (Abb. 1) und der Zuleitungen zu den vier Kolben P_2O_5-K, V_1, SK und V_2 bis zu den Hähnen H_6, H_4, H_3 und H_5. Unter Zugrundelegung der Gasgesetze läßt sich dieses Volumen nach der Methode bestimmen, die H ü t t i g (1) für die Bestimmung des Raumes "C" seines Tensieudiometers angegeben hat. Für die Messungen wurden die Kolben V_2, SK und P_2O_5-K herangezogen. Weil in diesem Falle Drucke bis zu 760 Torr zu messen waren, wurden das Mc Leod und das Schrägrohrmanometer gegen ein Quecksilbermanometer mit einem Meßbereich bis zu 760 Torr ausgetauscht.

Läßt man Luft vom Volumen G (hier V_2, SK oder P_2O_5-K)[1] und dem Druck p_1 in den vorher evakuierten Raum C einströmen, so daß also nunmehr das Volumen G + C beträgt, und mißt man nach dem Druckausgleich den Druck p_2, so ergibt sich für das Volumen C:

$$C = \frac{(p_1 - p_2)\, G}{p_2} \quad . \qquad (3)$$

Evakuiert man zunächst den Raum C + G, gibt nach dem Abschließen des Raumes G gegen C Luft unter dem Druck p_1 in C und öffnet dann den Hahn von G, so ergibt sich, wenn nach dem Druckausgleich der Druck p_2 beträgt, das Volumen C zu:

$$C = \frac{p_2 G}{p_1 - p_2} \quad . \qquad (4)$$

Tabelle 2

Bestimmung des Raumes "C"

G_1 = 351,37 ml G_2 = 82,52 ml G_3 = 80,94 ml

G_1 vollständig evakuiert

p_1 (Torr)	p_2 (Torr)	C (ml)
747,6	270,6	199,3
747,8	269,9	198,5
748,0	269,8	198,3
750,8	272,9	200,7
750,1	270,9	198,7
751,1	271,2	198,6
746,3	269,1	198,2
744,5	270,5	200,5

1) H ü t t i g weist darauf hin, daß die Volumina C und G nicht stark voneinander verschieden sein sollen.

Fortsetzung von Tabelle 2

G_2 vollständig evakuiert

p_1 (Torr)	p_2 (Torr)	C (ml)
750,9	531,9	200,4
750,9	531,2	199,5
745,0	528,0	200,7
743,3	525,9	199,6

G_3 vollständig evakuiert

p_1 (Torr)	p_2 (Torr)	C (ml)
750,7	533,4	198,7

G_1 nicht evakuiert

p_1 (Torr)	p_2 (Torr)	C (ml)
747,8	477,6	198,8
744,8	474,6	200,1
750,5	478,4	199,9

G_2 nicht evakuiert

p_1 (Torr)	p_2 (Torr)	C (ml)
751,1	219,6	199,7
746,2	219,1	198,5
744,5	218,0	199,2
744,8	218,1	199,2
746,8	218,7	199,2

Fortsetzung von Tabelle 2

G_3 nicht evakuiert

p_1 (Torr)	p_2 (Torr)	C (ml)
744,8	215,0	199,5
746,8	214,9	200,3

Aus den Messungen ergibt sich als Mittelwert für den Raum "C"

$$C = 199{,}39 \pm 0{,}11 \text{ ml}$$

Die angegebene Fehlergrenze bedeutet den nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechneten "wahrscheinlichsten Fehler" des Mittelwerts.

---

3. Die Eichung des Schrägrohrmanometers

Die Eichung des Schrägrohrmanometers in einem Druckbereich von 2 bis 25 Torr wurde durch Messung der Dampfdrucke von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen vorgenommen.

Der Dampfdruck von Schwefelsäure kann in seiner Temperaturabhängigkeit nach C o l l i n s (22) durch die Formel

$$\log p = A + \frac{B}{T} \qquad (5)$$

angegeben werden. Die Konstanten A und B sind konzentrationsabhängig und haben die Werte:

Tabelle 3

Konzentration	A	B
30 %	8,864	- 2271
35 %	8,873	- 2286
40 %	8,844	- 2299
45 %	8,832	- 2357
50 %	8,809	- 2322
55 %	8,827	- 2400

(Nach D'ANS-LAX (4))

Bei der Konzentrationsabhängigkeit von A und B wurde in dem Bereich von 5 % zu 5 % eine lineare Abhängigkeit vereinfachend angenommen. Durch Interpolation wurden dann die Werte zur Berechnung von p für die verschiedenen Konzentrationen ermittelt.

Die Konzentrationen der Säuren wurden durch Titration mit n/10 KOH bestimmt. Dazu wurde in einen geeichten 250 ml-Meßkolben eine bestimmte Menge der Schwefelsäure eingewogen, auf 250 ml mit Wasser aufgefüllt und anschließend je 25 ml der so erhaltenen Lösung titriert.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. In Tab. 5 bedeutet p(gem) den mit dem Schrägrohrmanometer gemessenen, p(ber) den nach C o l l i n s mittels der Formel (5) aus der Schwefelsäurekonzentration berechneten Druck.

Gleichzeitig konnte durch diese Bestimmungen kontrolliert werden, ob das Quarzspiralmanometer auch bei größeren Drucken die für die weiteren Messungen notwendige Empfindlichkeit besaß.

Die Messungen wurden wie folgt ausgeführt: Eine größere Menge Schwefelsäure der jeweiligen Konzentration wurde in den Substanzkolben eingefüllt, der Kolben mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt und die gesamte Apparatur evakuiert. Die Hähne H_4 und H_5 blieben bei diesen Messungen geschlossen. Dann wurde die Schwefelsäure in dem Kolben auf die in Tab. 5 angegebenen Temperaturen gebracht. Dies geschah in der Weise, daß durch das Becherglas, in welches der Kolben eintauchte mit Hilfe einer Umlaufpumpe in schnellem Strom Wasser, das einem Thermostaten entnommen war, hindurchgepumpt wurde.

Tabelle 4

Bestimmung der Säurekonzentrationen

Einwaage	Verbrauch n/10 KOH je 25 ml	Gew.% der Säure
2,5127 g	25,70 ml 25,68 ml 25,71 ml	50,12
2,7410 g	22,47 ml 22,47 ml 22,48 ml	40,20
3,0335 g	18,57 ml 18,55 ml 18,56 ml	30,00

Tabelle 5

Vergleich der bestimmten und nach
C o l l i n s berechneten Drucke

Temp. (°C)	O-Stand e (mm)	O-Stand f	Endstand e (mm)	Endstand f	Änderung e (mm)	Änderung f	p(gem) (Torr)	p(ber) (Torr)	
25,5	79,6	135,0	99,2	115,4	19,6	19,6	8,26	8,36	
30,0	79,6	135,0	105,7	108,9	26,1	26,1	11,00	10,95	(I)
25,1	79,6	135,0	110,2	104,4	30,6	30,6	12,90	12,95	
29,9	79,6	135,0	120,1	94,5	40,5	40,5	17,07	17,16	(II)
25,1	79,6	135,0	121,9	92,7	42,3	42,3	17,83	17,87	(III)

(I) = Säurekonzentration 50,12 %

(II) = Säurekonzentration 40,20 %

(III) = Säurekonzentration 30,00 %

e und f = Schenkel des Manometerrohres

II. Apparatur zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampftension

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks der einzelnen Hydrate von der Temperatur wurde die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur benutzt. Weil bei den Messungen das gesamte Gasvolumen über der jeweiligen Substanz bei konstanter Temperatur gehalten werden mußte - bei höheren Wasserdampfdrucken würde sich sonst Wasserdampf in den kälteren Teilen der Apparatur kondensieren - wurde zur Druckbestimmung ein mit Quecksilber gefülltes Zwischenmanometer ZM so angebracht, daß der "Substanzteil" dieser Apparatur (vom Zwischenmanometer bis zum Hahn H_2 in Abb. 2) in ein Becherglas eintauchte, das mit Wasser (bei Temperaturen über 90° C mit Glycerin) von konstanter Temperatur mittels einer Umlaufpumpe aus einem Thermostaten beschickt wurde. Die Apparatur konnte über die Hähne H_1 und H_2 mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert werden (Abb. 2). Zur Bestimmung des bei einer bestimmten Temperatur im Substanzteil herrschenden Drucks wurde über den Kapillarhahn K so viel Luft zugeführt, bis das Quecksilber im linken zu einer Kapillare verengten Schenkel wieder seine nach dem Evakuieren der Apparatur festgelegte Nullstellung erreicht hatte. Am Tensiometer T konnte dann der Druck abgelesen werden.

Um eine bei Erhöhung der Temperatur eventuell auftretende hydrolytische Zersetzung der untersuchten Substanzen feststellen zu können, wurde ein mit P_2O_5 gefüllter Zusatzkolben an den Substanzteil angeschlossen. Dieser Kolben wurde zusammen mit dem übrigen Teil der Apparatur evakuiert, der Hahn H_4 dann während der Messungen zunächst geschlossen.

Da die Reaktion von P_2O_5 mit Halogenwasserstoff auch bei höheren Temperaturen zunächst sehr langsam verläuft, Wasserdampf dagegen sofort absorbiert wird, konnte nach Schließen des Hahnes H_3 und Öffnen von H_4 eine hydrolytische Zersetzung daran erkannt werden, daß der Druck im Substanzteil bei Anwesenheit von Halogenwasserstoff nicht sofort auf 0 Torr absank.

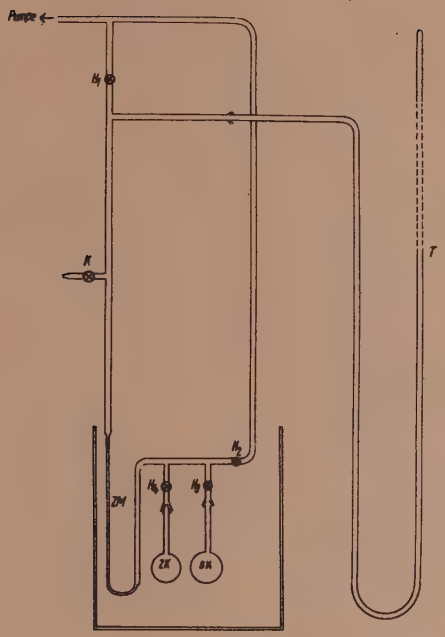

Abbildung 2:
Apparatur für tensiometrische Messungen

III. Die Hydrate des Vanadin(IV)-oxid-dichlorids

1. Darstellung, Eigenschaften und analytische Untersuchungen

a) $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$

Die von B e r z e l i u s im Jahre 1831 beschriebene Methode zur Darstellung von "Vanadylchlorid" (Vanadin(IV)-oxid-dichlorid) in wässeriger Lösung durch Reduktion von Vanadinpentoxid mit konzentrierter Salzsäure wurde später zur quantitativen Bestimmung des Vanadins in Vanadin(V)-verbindungen herangezogen.

So haben B u n s e n und M o h r das bei der Reaktion

$$V_2O_5 + 6\ HCl = V_2O_2Cl_4 + 3\ H_2O + Cl_2$$

freiwerdende Chlor jodometrisch bestimmt (8).

H o l v e r s c h e i d t, R o s e n h e i m und M i l a k erhielten nach dieser Methode zu niedrige Werte und empfahlen zur vollständigen Reduktion des Vanadins die Zugabe eines Reduktionsmittels (Äthanol, Schwefelwasserstoff) (8).

In Anlehnung an diese Verfahren wurde versucht, eine kristalline Verbindung der Formel $VOCl_2 \cdot aq$ darzustellen. Dazu wurden 70 g V_2O_5 mit 25 ml Methanol aufgeschwämmt und 120 ml konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Anschließend wurde unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas 4 Stunden lang auf etwa 80° C erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung unter Chlorentwicklung dunkelblau. Nach dem Filtrieren wurde bei weiterem Durchleiten von Salzsäuregas bei 65° C langsam bis auf 1/4 des ursprünglichen Volumens eingedampft. Das Durchleiten von HCl-gas wurde nunmehr bei Zimmertemperatur fortgesetzt. Nach 48 Stunden hatten sich blaue Kristalle abgeschieden, die unter Feuchtigkeitsausschluß scharf von der Mutterlauge abgesogen wurden. Dazu wurden Kristalle und Lösung in eine Glasfritte überführt, die Fritte mit einem paraffinierten durchbohrten Korkstopfen, durch den ein Glasrohr geführt war, verschlossen und an das Rohr über einen

kurzen Gummischlauch ein mit Blaugel gefüllter Trockenturm angeschlossen. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der so dargestellten Verbindung $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$ sind in Tab. 8, S. 28 zusammengefaßt.

Wie spätere Untersuchungen zeigten, läßt sich die Verbindung auch durch Auflösen von Vanadin(IV)-oxid in konzentrierter Salzsäure darstellen. Schon nach kurzem Erwärmen reagiert das Dioxid unter Bildung einer grünen Lösung. Nach dem Filtrieren scheiden sich bei vorsichtigem Einengen im Vakuum blaue Kristalle ab. Gleichzeitig färbt sich auch die Lösung blau.

Das hierzu verwendete Vanadindioxid wurde durch Reduktion von V_2O_5 mit Oxalsäure unter Luftabschluß dargestellt. Man erhält es dabei durch Zersetzen des zunächst gebildeten Oxalatovanadats in röntgenamorpher Form (9).

b) $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$

Durch Entwässern des 4-Hydrats im Vakuumexsikkator über P_2O_5 bei etwa 35° C läßt sich eine Verbindung der analytischen Zusammensetzung $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$ erhalten.

Es wurden 11,70420 g $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$ in ein Wägeglas eingewogen. Die Wasserabgabe wurde durch Wägen kontrolliert. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Zeit	abgegebene Menge H_2O (g)	analyt. Zusammens.	abgegebene Ges.-menge (g)
1. Tag	1,14723	$VOCl_2 \cdot 2{,}86\ H_2O$	1,14723
2. "	0,16891	2,69	1,31614
3. "	0,07770	2,61	1,39384
5. "	0,10722	2,51	1,50106
7. "	0,06469	2,44	1,56575
9. "	0,05499	2,39	1,62074
10. "	0,02868	2,36	1,64942
13. "	0,05969	2,30	1,70911
15. "	0,02001	2,28	1,72912
20. "	0,06493	2,21	1,79405

Fortsetzung von Tabelle 6

Zeit	abgegebene Menge H_2O (g)	analyt. Zusammens.	abgegebene Ges.-menge (g)
25.Tag	0,05984	$VOCl_2 \cdot 2{,}15\ H_2O$	1,85389
30. "	0,04251	2,11	1,89640
34. "	0,03998	2,07	1,93638
40. "	0,03897	2,03	1,97535
45. "	0,002341	2,01	1,99876
50. "	0,00010	2,01	1,99886
60. "	—	2,01	1,99886

c) $VOCl_2 \cdot H_2O$

Wird die Entwässerung bei Temperaturen oberhalb 90° C durchgeführt, so erhält man das Monohydrat, das aber, wie sich zeigte, gemäß

$$VOCl_2 \cdot H_2O = VO_2 + 2\ HCl$$

zerfällt. Man erhält also auf diese Weise keinen einheitlichen Stoff. Daher wurde versucht, die angegebene Reaktion bei Zimmertemperatur in umgekehrter Richtung ablaufen zu lassen. Hierfür wurde die gleiche Apparatur wie für den Hydratabbau verwendet, nur wurden das Schrägrohrmanometer und das Mc Leod-Manometer gegen ein gewöhnliches Quecksilbermanometer ausgetauscht, um den Druck des Chlorwasserstoffgases in der Apparatur kontrollieren zu können. Der P_2O_5-Kolben wurde entfernt und an das Zwischenstück ein Gaszuleitungsrohr mit einem Schliffkern angeschlossen. In den Substanzkolben wurden 0,41830 g VO_2 eingewogen. Nach vollständigem Evakuieren betrug das Gewicht des Kolbens mit der Substanz 54,20180 g. Aus einer Bombe wurde nunmehr bei geschlossenem Hahn H_3 Chlorwasserstoffgas in die evakuierte Apparatur bis zu einem Druck von etwa 760 Torr eingeleitet. Hierbei waren die Hähne H_4 und H_5 geöffnet. Nach Schließen von H_6 wurde der Hahn H_3 geöffnet.

Da sich bei der Reaktion an der Oberfläche des Vanadin(IV)-oxids eine kompakte Masse bildete, die den vollständigen Ablauf der Reaktion verhinderte, mußte das Reaktionsgut des öfteren gut durchgeschüttelt werden. Deshalb wurde die Apparatur, sobald eine merkliche Druckabnahme im "Innenteil" am Spiralmanometer nicht mehr zu beobachten war, wieder evakuiert, H_3 geschlossen, dann der "Innenteil" der Apparatur bei geschlossenem Hahn H_2 (zum Schutze der Spirale) über B mit in einem Trockenturm mit Blaugel getrockneter Luft belüftet und der Substanzkolben abgenommen. Nach sorgfältigem Reinigen des Schliffs von Hahnfett wurde gewogen und vor dem erneuten Anschließen des Kolbens an die Apparatur das Reaktionsgut kräftig durchgeschüttelt.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Gewicht des evakuierten SK + Substanz (g)	Gewichtszunahme bei jeder Wägung (mg)	Gesamtzunahme (mg)
54,20 180	—	—
54,24 640	44,60	44,60
54,27 501	28,61	73,21
54,32 573	50,72	123,93
54,37 386	48,13	172,06
54,42 312	49,26	221,32
54,43 522	12,10	233,42
54,45 988	24,66	258,08
54,49 360	33,72	291,80
54,51 690	23,30	315,10
54,53 589	18,99	334,09
54,55 185	15,96	350,05
54,56 155	9,70	359,75
54,56 867	7,12	366,87
54,56 866	—	366,86

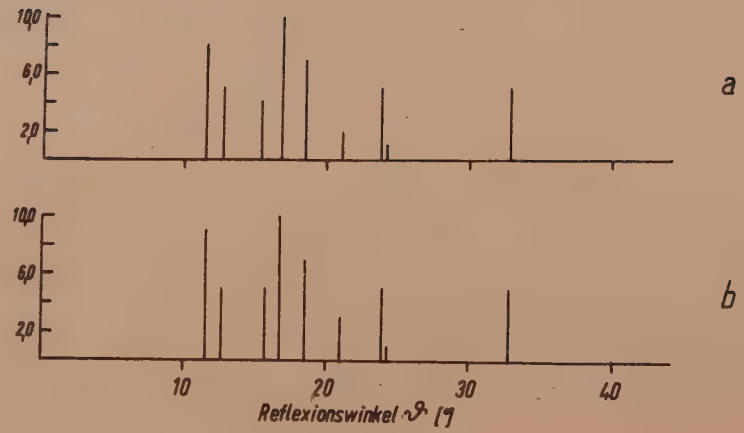

Abbildung 3: Debyeogramme der Verbindungen $VOCl_2 \cdot H_2O$, dargestellt
a) durch isothermen Hydratabbau
b) durch Reaktion von HCl mit VO_2

Bei stöchiometrischer Umsetzung hätten 367,82 mg Chlorwasserstoff von der Substanz aufgenommen werden müssen.

Zur Feststellung der Identität der nach dieser Methode dargestellten Verbindung mit dem durch Abbau erhaltenen Monohydrat wurden von beiden Substanzen Röntgenogramme mit einem Zählrohrinterferenzgoniometer aufgenommen. Dabei wurde, da die Verbindungen an der Luft sofort zerfließen, mit einer von G. Z e n k e (10) entwickelten Kamera gearbeitet.

Die in Abb. 3 als Strichdiagramme wiedergegebenen Debyeogramme lassen die Identität der Verbindungen erkennen.

d) Analytische Untersuchungen der Ausgangsstoffe

Permanganometrische Titration

Oxovanadin(IV)-ionen werden in saurer Lösung durch Permanganationen zu Vanadinpentoxid oxydiert (11) nach der Gleichung:

$$10\ VO^{\cdot\cdot} + 2\ MnO_4^{\prime} + 7\ H_2O = 5\ V_2O_5 + 2\ Mn^{\cdot\cdot} + 14\ H^{\cdot}.$$

Weil Chloridionen die permanganometrische Titration stören, wurden die zu untersuchenden Substanzen zur Entfernung der Chloridionen zunächst mit Schwefelsäure bis zur Bildung weißer Nebel abgeraucht. Nach dem Abkühlen wurde mit dest. Wasser auf etwa 200 ml verdünnt und bei 60° C titriert. Das Erkennen des Umschlagpunktes wird durch die gelbe Farbe des bei der Oxydation gebildeten kolloiden Vanadinpentoxids etwas erschwert. Bei einiger Übung lassen sich jedoch Oxovanadin(IV)-salzlösungen auf diese Weise sehr genau bestimmen.

Durch Zugeben von 10 ml einer 10 %igen Natriumsulfitlösung wurde das bei der Reaktion entstandene Pentoxid wieder zum vierwertigen Vanadin reduziert. Nach kurzem Stehen wurde zum Sieden erhitzt, das überschüssige SO_2 verkocht und anschließend erneut titriert. Diese Kontrollbestimmungen stimmten regelmäßig mit den ersten Bestimmungen innerhalb der Fehlergrenze überein. Hieraus ergibt sich, daß das Vanadin bei der Darstellung der Verbindungen vollständig in den vierwertigen Zustand übergeführt worden war.

Halogenidbestimmung

Da Silberionen durch Oxovanadin(IV)-ionen in saurer Lösung nicht reduziert werden, konnten die Chloridbestimmungen in der üblichen Weise ausgeführt werden. Zu der mit 10 ml 2 n-Salpetersäure angesäuerten Chloridlösung wurde bei 60° C tropfenweise eine 5 %ige Silbernitratlösung zugegeben. Der Niederschlag blieb über Nacht stehen und wurde am nächsten Tage abfiltriert, gewaschen und bei 120° C getrocknet.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

α) $\underline{VOCl_2 \cdot 4\ H_2O}$

VO^{++}-Bestimmung

Einwaage (g)	Verbrauch $KMnO_4$-Lsg.[1] (ml) I	II	mg VO^{++}	% VO^{++}
0,19792	9,33	9,32	63,83	32,25
0,27429	12,83	12,83	87,78	32,00
0,58331	27,27	27,24	186,58	31,99
0,31000	14,39	14,41	98,46	31,76
			Mittel	32,00 %

Cl^--Bestimmung

Einwaage (g)	Auswaage AgCl (g)	mg Cl^-	% Cl^-
0,15305	0,20696	51,18	33,44
0,15320	0,20573	50,90	33,22
0,17210	0,23277	57,58	33,46
0,24900	0,33717	83,40	33,49
		Mittel	33,42 %

[1] t = 0,10190

β) $\underline{VOCl_2 \cdot 2\ H_2O}$

VO^{++}-Bestimmungen

Einwaage (g)	Verbrauch $KMnO_4$-Lsg. (ml) I	II	mg VO^{++}	% VO^{++}
0,48531	27,44	27,39	187,20	38,57
0,37912	21,50	21,50	146,67	38,69
0,59378	33,51	33,54	228,61	38,50
0,74529	42,31	42,30	288,64	38,73
0,43902	24,89	24,90	169,80	38,68
			Mittel	38,63 %

Cl^--Bestimmungen

Einwaage (g)	Auswaage AgCl (g)	mg Cl^-	% Cl^-
0,41983	0,68880	170,41	40,59
0,57511	0,94356	233,44	40,59
0,38787	0,63887	158,06	40,75
0,27211	0,44688	110,56	40,63
0,36309	0,43356	107,26	40,77
		Mittel	40,67 %

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, stimmen die analytisch bestimmten Werte mit den theoretischen Werten gut überein:

	bestimmte Menge VO^{++} (im Mittel)	berechnete Menge VO^{++}	bestimmte Menge Cl^- (im Mittel)	berechnete Menge Cl^-
$VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$	32,00 %	31;89 %	33,40 %	33,78 %
$VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$	38,63 %	38,50 %	40,67 %	40,78 %

e) Überführungsmessungen

Nach den oben angeführten Verfahren zur Darstellung von Vanadin(IV)-oxid-chlorid-hydraten erhält man je nach Ausgangs-

stoff (V_2O_5 bzw. VO_2) einmal eine blaue im anderen Fall eine grüne Lösung. Durch Überführungsmessungen wurde zu klären versucht, ob die Ursache der Farbunterschiede durch das Auftreten komplexer Ionen bedingt ist.

Hierzu wurde 2 n Salzsäure in einem U-förmig gebogenen Rohr in beiden Fällen mit den stark viscosen salzsauren Lösungen von Vanadin(IV)-oxidchlorid unterschichtet. Das Rohr wurde mit zwei paraffinierten Korkstopfen, durch die die Elektroden geführt waren, verschlossen. Bei einer angelegten Spannung von 10 V wanderte im Falle der grünen Lösung das Vanadin in den Anodenraum. Im Kathodenraum konnte in diesem Falle kein Vanadin nachgewiesen werden. Unter den gleichen Bedingungen ließ sich Vanadin bei der blauen Lösung nur im Kathodenraum nachweisen. Löst man festes $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$ in konzentrierter Salzsäure, so erhält man ebenfalls eine grüne Lösung. Auch in dieser liegt das Vanadin, wie Überführungsmessungen zeigten, in einem anodischen Komplex vor. Die grünen Lösungen färben sich beim Stehen langsam blau. Da sich Vanadin in den grünen Lösungen im Kathodenraum nicht nachweisen läßt, können auch keine Autokomplexe darin vorliegen. Vergleiche mit dem später beschriebenen Bromid legen die Annahme nahe, daß in den grünen Vanadin(IV)-oxid-chloridlösungen eine komplexe Chlorosäure vorliegt. Diese Verbindung ist jedoch nicht stabil; auch wenn man bei Luftausschluß und unter Kühlung HCl-Gas in eine grüne Lösung einleitet, färbt sie sich nach einiger Zeit blau.

Läßt man eine verdünnte neutrale Lösung von Vanadin(IV)-oxid-chlorid mehrere Tage an der Luft stehen, so färbt sie sich langsam grün. In diesem Falle beruht jedoch die Grünfärbung, wie permanganometrische Titrationen zeigten, auf einer teilweisen Oxydation von $VO^{\cdot\cdot}$ zu V_2O_5. Das gelbe Pentoxid bildet dann mit der blauen Vanadin(IV)-oxid-chloridlösung die grüne Mischfarbe. Bei Überführungsmessungen konnte in diesem Falle auch kein Vanadin im Anodenraum nachgewiesen werden.

f) Kryoskopische Messungen

Im Jahre 1895 zeigte Löwenherz (23), daß sich die Gesetze der Kryoskopie, wie sie Raoult für den Gefrierpunkt reiner Flüssigkeiten aufgestellt hatte, auch auf den Umwandlungspunkt, bzw. Schmelzpunkt von Salzhydraten anwenden lassen.

Es wurden von mir Molekulargewichtsbestimmungen in Glaubersalzschmelzen durchgeführt. Bei der Kryoskopie in Glaubersalzschmelzen wird die durch Fremdstoffzusätze verursachte Erniedrigung der inkongruenten Schmelztemperatur von $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ gemessen. Bei dieser Temperatur (+ 32,38° C) tritt folgende Reaktion ein:

$$n\ Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O = m\ Na_2SO_4 + \text{gesättigte Lösung.}$$

Die Erniedrigung ist der molaren Konzentration der Ionen, die der zugesetzte Stoff nicht mit dem Na_2SO_4 gemeinsam hat, proportional. Als Mittelwert fand Löwenherz K = 3,26°.

Die theoretische Berechnung nach der Formel

$$K = \frac{RT^2}{1000\ W} \qquad (6)$$

W = Schmelzenthalpie

ergibt mit dem neuesten Wert für die Schmelzwärme von 58,550 cal/g (24) den (theoretischen) Wert K = 3,16° (12). Der von D'Ans und Lax (4) angegebene Wert K = 3,37° wurde mit der Schmelzenthalpie W = 55,0 cal/g errechnet. K. F. Jahr gibt für die Schmelzenthalpie den Wert 57 cal/g an und erhält dann K = 3,25 cal/g (13).

Die molare Erniedrigung K des Umwandlungs- oder Schmelzpunktes eines Salzhydrats ist auch im Bereich verdünnter Schmelzen nicht streng konstant, sondern ändert ihren Wert etwas mit der Konzentration des gelösten Stoffes (12). Eigene Messungen, durchgeführt unter Zugabe von NH_4Cl bzw. K_2SO_4 ergaben jedoch keine wesentlichen Abweichungen von dem von Löwenherz bestimmten Wert K = 3,26° (Tab. 9, S. 32).

Bereitung der Schmelze: In ein mit einer Schliffhülse versehenes Reagensglas von etwa 4 cm Durchmesser und 15 cm Länge wurde eine bestimmte Menge dest. Wasser einpipettiert. Aus der Temperatur des Wassers wurde seine Dichte und somit die genaue Gewichtsmenge ermittelt. Nach Erwärmen des Wassers auf etwa 35° wurde wasserfreies Natriumsulfat in einer

über das Mengenverhältnis Na_2SO_4 : H_2O = 1 : 10 reichlich hinausgehenden Menge hinzugegeben. Bei den Messungen mußte stets ein reichlicher Überschluß von wasserfreiem Natriumsulfat als Bodenkörper vorhanden sein. Nach dem Einführen eines ringförmigen Magnetrührers, der ein gutes Durchmischen von Lösung und Bodenkörper ermöglichte, wurde ein Beckmannthermometer (1/100°-Einteilung), versehen mit einem Schliffkern, in das Reagensglas eingesetzt. Das Reagensglas wurde nun in ein Gefäß gesetzt, das in einem Thermostaten von Wasser konstanter Temperatur (etwa 2° unter dem Umwandlungspunkt) umspült wurde.

In Vorversuchen mußte jeweils die ungefähre Lage des Umwandlungspunktes bestimmt werden. Sobald die Schmelze bei der Wieder-holung des Versuchs die Umwandlungstemperatur erreicht hatte, wurde mit einigen Glaubersalzkristallen angeimpft. Die Temperatur sank zunächst weiter ab. Die 15 bis 20 Minuten nach Wiederanstieg gemessene Temperatur entsprach dann dem Umwandlungspunkt.

Tabelle 9

Abhängigkeit der Konstanten K von der Konzentration des gelösten Stoffes in Glaubersalzschmelzen

In der Schmelze gelöste Substanz	Menge der gelösten Substanz (g)	Menge $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (g)	Mol Subst. in 1000 g Glaubersalz-schmelze	dt (°)	K[1] (°)
NH_4Cl	0,21302	31,25173	0,127	0,83	3,26
NH_4Cl	0,37219	31,25173	0,222	1,45	3,26
NH_4Cl	0,42100	31,25173	0,252	1,65	3,27
NH_4Cl	0,48202	31,25173	0,288	1,89	3,28
K_2SO_4	0,23508	33,85729	0,089	0,58	3,26
K_2SO_4	0,34902	33,85729	0,132	0,86	3,26
K_2SO_4	0,47587	33,85729	0,179	1,17	3,26

Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit den Verbindungen $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$, dargestellt durch Reduktion von V_2O_5 (a), $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$, dargestellt durch Lösen von VO_2 in HCl (b), und $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$ (c) durchgeführt.

---

[1] K ergibt sich aus Gleichung (7), S. 33 zu: $K = \frac{dt \cdot G \cdot M}{1000 \cdot F \cdot n}$.

Das Molekulargewicht einer Substanz ergibt sich nach der Formel

$$M = \frac{1000 \cdot F \cdot K \cdot n}{dt \cdot G} \quad . \qquad (7)$$

Hierin bedeuten: F = Menge zugesetzter Fremdstoff in g, K = molare Erniedrigung, n = Anzahl der Fremdionen, in die die Verbindung dissoziiert, dt = gemessene Schmelzpunktsdepression, G = Gesamtmenge Glaubersalz.

Weil kristallwasserhaltige Substanzen untersucht wurden, mußte das eingeschleppte Wasser bei der Berechnung der Glaubersalzmenge berücksichtigt werden.

Wie ein Vergleich der in den Tabellen 10 a und 10 b angeführten Ergebnisse zeigt, ist es so nicht möglich, zu entscheiden, ob die "Vanadyl"ionen in dieser Verbindung als Oxovanadin(IV)-ionen oder als Dihydroxovanadin(IV)-ionen zu formulieren sind, wie W i g a n d (15) und S o m m e r (16) nach Kristallstrukturbestimmungen dies für das Vanadin(IV)-oxidperchlorat und das "saure Vanadylsulfat" vermuteten. Das Vanadin(IV)-oxid-chlorid liegt jedoch in Lösung offensichtlich nicht dimer vor, wie im Schrifttum häufig angegeben (z. B. für das eingangs beschriebene "flüssige Hydrat").

Tabelle 10 a

Molekulargewichtsbestimmungen des Vanadin(IV)-oxid-dichlorids

Berechnung als $VOCl_2$

In der Schmelze gelöste Substanz	Menge der gelösten Substanz (g)	Menge $VOCl_2$ (g)	Ges.-menge $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ (g)	Mol $VOCl_2$ in 1000 g Glaubers.-schmelze	dt (°)	M für n=3
$VOCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (a)	1,10000	0,72235	33,49684	0,156	1,53	137,8
$VOCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (a)	0,87543	0,57489	32,69712	0,128	1,24	138,2
$VOCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (a)	0,92312	0,60621	32,71319	0,134	1,31	138,1
$VOCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (a)	0,74981	0,49240	33,41920	0,107	1,05	137,4
$VOCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (b)	0,67312	0,44204	31,99934	0,100	0,98	137,9
$VOCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (b)	0,71596	0,47017	32,43511	0,105	1,03	137,6
$VOCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (b)	0,43211	0,28377	32,71352	0,063	0,61	138,3
$VOCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (b)	0,29650	0,19471	32,34490	0,044	0,43	136,9
$VOCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (c)	0,62370	0,49441	35,91250	0,100	0,98	137,4
$VOCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (c)	0,46419	0,36801	31,98995	0,083	0,82	137,4

Das Molekulargewicht der Verbindung $VOCl_2$
ergibt sich zu 137,9

Tabelle 10 b

Molekulargewichtsbestimmungen des Vanadin(IV)-oxid-dichlorids
Berechnung als $V(OH)_2Cl_2$

In der Schmelze gelöste Substanz	Menge der gelösten Substanz (g)	Menge $V(OH)_2Cl_2$ (g)	Ges.-menge $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ (g)	Mol $V(OH)_2Cl_2$ in 1000 g Glaubers.-schmelze	dt (°)	M für n=3
$V(OH)_2Cl_2 \cdot 3\ H_2O$ (a)	1,10000	0,81675	33,32800	0,157	1,53	156,6
$V(OH)_2Cl_2 \cdot 3\ H_2O$ (a)	0,87543	0,65001	32,56276	0,128	1,24	157,4
$V(OH)_2Cl_2 \cdot 3\ H_2O$ (a)	0,92312	0,68542	32,57152	0,135	1,31	157,1
$V(OH)_2Cl_2 \cdot 3\ H_2O$ (a)	0,74981	0,55673	33,31591	0,107	1,05	155,6
$V(OH)_2Cl_2 \cdot 3\ H_2O$ (b)	0,67312	0,49979	31,88947	0,101	0,98	156,4
$V(OH)_2Cl_2 \cdot 3\ H_2O$ (b)	0,71596	0,53160	32,32524	0,106	1,03	156,2
$V(OH)_2Cl_2 \cdot 3\ H_2O$ (b)	0,43211	0,32084	32,64722	0,063	0,61	157,6
$V(OH)_2Cl_2 \cdot 3\ H_2O$ (b)	0,29650	0,22015	32,29940	0,044	0,43	155,0
$V(OH)_2Cl_2 \cdot H_2O$ (c)	0,62370	0,55908	35,79683	0,100	0,98	155,9
$V(OH)_2Cl_2 \cdot H_2O$ (c)	0,46419	0,44610	31,90394	0,084	0,82	155,6
					Mittel:	156,3

Das Molekulargewicht der Verbindung $V(OH)_2Cl_2$
ergibt sich zu 155,9

2. Der isotherme Hydratabbau

Die durch Reduktion von V_2O_5 mit Salzsäure unter Zusatz von Methanol dargestellte Verbindung der analytischen Zusammensetzung $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$ wurde zunächst an der Luft unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt in das Substanzkölbchen SK der Apparatur (Abb. 1) eingewogen. Dann wurde das P_2O_5-Kölbchen mit Phosphorpentoxid, verteilt auf Glaswolle, beschickt und beide Kolben über die aufgesetzten Zwischenstücke an die Appara-

tur angeschlossen. Bei geöffneten Hähnen H_3 und H_6 wurden beide Kolben vollständig evakuiert[1], die Hähne geschlossen und die Apparatur über B mit in einem Trockenturm mit Blaugel getrockneter Luft vorsichtig belüftet. Nach sorgfältigem Reinigen der Schliffkerne von Vakuumfett wurden die Kölbchen gewogen.

Die Durchführung des Abbaus geschah in folgender Weise: Nach vollständigem Evakuieren der Apparatur über die Leitungen 1 und 2 und anschließender Bestimmung des Nullpunktes am Spiralmanometer wurde der Hahn des wieder angeschlossenen Substanzkölbchens H_3 geöffnet; der des P_2O_5-Kolbens blieb zunächst geschlossen. Nunmehr wurde die Umlaufpumpe, die Wasser (bei Temperaturen über 90° C Glycerin) aus einem Thermostaten in das Dewargefäß, in das das Substanzkölbchen eingetaucht war, umpumpte, in Betrieb genommen. Die Temperatur des Wassers, bzw. Glycerins schwankte während der Messungen maximal um 2/10°. Der Gleichgewichtsdruck wurde zunächst bei möglichst geringem Volumen - also Raum C und Volumen des SK - ermittelt. Erst bei den anschließenden Messungen wurden nach Bedarf die Zusatzvolumina eingeschaltet. Nachdem sich der Gleichgewichtsdruck eingestellt hatte, wurde der Hahn H_3 geschlossen, die Raumtemperatur mit einem geeichten Thermometer bestimmt und die von der Substanz abgegebene Wassermenge nach Öffnen des Hahnes H_6 von dem Phosphorpentoxid absorbiert.

Trat beim Abbau eines Hydrats gleichzeitig eine hydrolytische Spaltung ein, so konnte nach Absorption des Wasserdampfes der Partialdruck des gebildeten Chlorwasserstoffs gemessen werden.

Zersetzungserscheinungen unter Chlorwasserstoffbildung wurden beim Abbau des Tetrahydrats nicht beobachtet, wohl aber beim Abbau des Dihydrats. Da die gleichzeitig von der Substanz abgegebene Wassermenge einem Abbau des Dihydrats zum Monohydrat entsprach, und spätere Untersuchungen zeig-

---

[1] Während des Evakuierens wurde der SK in einem CO_2/Acetonbad gekühlt.

ten, daß bei den Temperaturen, bei denen der Abbau durchgeführt wurde, zwar das Monohydrat unter Bildung von Chlorwasserstoff zersetzt wird, nicht aber das Dihydrat, so ist es sicher, daß die beobachtete Bildung von Chlorwasserstoff auf den Zerfall des beim Abbau gebildeten Monohydrats zurückzuführen ist. Der Chlorwasserstoff wurde, um die hydrolytische Spaltung der Substanzen einzuschränken, nicht abgesaugt. Der Wasserdampfpartialdruck wurde durch Subtraktion des Chlorwasserstoffdrucks von dem vorher bestimmten Gesamtdruck beider Gase ermittelt. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß das Volumen durch das Öffnen des Hahnes H_6 (Abb. 1) vergrößert wurde. Außerdem mußte der Druck des HCl-Gases, das sich von der vorherigen Messung schon im P_2O_5-Kolben befand, in Rechnung gestellt werden. Bei Anwendung der idealen Gasgesetze ergibt sich für den "wahren" HCl-Partialdruck über der Substanz vor dem Öffnen des Hahnes H_6:

$$p_{HCl,korr} = \frac{p_{HCl,gem}\,(v_{P_2O_5} + v_1)}{v_1} - \frac{p_1 \cdot v_{P_2O_5}}{v_1} \quad (8)$$

Hierin bedeuten: $v_{P_2O_5}$ = Volumen des P_2O_5-Kolbens, p_1 = HCl-Partialdruck im P_2O_5-Kolben (bei der vorherigen Messung bestimmt), $p_{HCl,gem}$ = gemessener HCl-Partialdruck n a c h Öffnen von H_6, $p_{HCl,korr}$ = HCl-Partialdruck, der über der Substanz v o r dem Öffnen von H_6 geherrscht hat.

Die beim Abbau erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Das Tetrahydrat wurde bei 28,7° C, das hieraus erhaltene Dihydrat bei 92,2° C abgebaut. Zur Bestätigung der bei diesem Abbau gefundenen Hydrolyseerscheinungen wurde im Vakuumexsikkator dargestelltes Dihydrat auch bei 100,0° C abgebaut. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tabelle 12.

Bei der beschriebenen indirekten Meßmethode zur Ermittlung des Wasserdampfpartialdrucks über der Substanz war es infolge des ständig langsamen Anstiegs des Gesamtdrucks allerdings nicht möglich zu entscheiden, ob der Gleichgewichtsdruck über dem Dihydrat erreicht war. So lagen sämtliche bei diesem Abbau bestimmten Werte unter dem nach tensiometrischen

Messungen des Dihydrats zu erwartenden Gleichgewichtsdruck. Das erhebliche Schwanken der Druckwerte ist ebenfalls hierauf zurückzuführen.

Bei der Berechnung der Zusammensetzung der jeweils in fester Form vorliegenden Hydrate wurde die im Substanzkölbchen über der Substanz befindliche Wasserdampfmenge berücksichtigt. Auf Rückwägungen während des Abbaus konnte verzichtet werden. Sie wurden lediglich zu Beginn und am Ende des Abbaus durchgeführt.

Eine graphische Darstellung der Abbaukurven findet sich in Abb. 4.

Tabelle 11

Isothermer Abbau von $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$

Eingewogene Substanzmenge: 1,72016 g $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$
Gewicht des evak. SK + Subst.: 55,56780 g
Gewicht des evak. P_2O_5-K + P_2O_5: 63,11581 g

p (Torr)	t Raum-temp. (^oC)	Bad-temp. (^oC)	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf bei einem Abbauschritt (mg)	Gesamtmenge abgegebener Wasserd. (mg)	in fester Form vorliegendes Hydrat
3,29	22,4	28,70	C	0,64	0,64	3,99
3,25	22,3	28,70	C + V_3	4,72	5,36	3,96 +
3,25	21,5	28,65	"	4,73	10,09	3,93
3,33	22,3	28,70	"	4,84	14,93	3,90 +
3,25	21,2	28,70	"	4,74	19,67	3,87
3,20	22,1	28,70	"	4,65	24,32	3,84 +
3,37	23,5	28,75	"	4,88	29,20	3,80
3,29	22,4	28,70	"	4,77	33,97	3,77 +
3,29	22,2	28,70	"	4,78	38,75	3,74
3,25	21,2	28,70	"	4,74	43,49	3,71 +
3,33	22,0	28,65	"	4,84	48,33	3,67
3,25	22,4	28,70	"	4,72	53,05	3,64 +
3,25	24,2	28,70	"	4,69	57,74	3,61
3,33	23,5	28,70	"	4,81	62,55	3,58 +
3,20	23,5	28,70	"	4,63	67,18	3,55

Fortsetzung von Tabelle 11

p	t Raum-	t Bad-	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf bei einem Abbauschritt	Gesamtmenge abgegebener Wasserd.	in fester Form vorliegendes Hydrat
(Torr)	(^{o}C)			(mg)	(mg)	
3,29	22,4	28,70	C + V_3	4,77	71,95	3,51 +
3,37	22,2	28,70	"	4,90	76,85	3,48
3,29	20,2	28,70	"	4,81	81,66	3,45 +
3,29	21,3	28,70	"	4,79	86,45	3,42
3,25	23,7	28,70	"	4,70	91,15	3,38 +
3,25	22,9	28,70	"	4,71	95,86	3,35
3,29	24,0	28,70	"	4,75	100,61	3,32
3,29	23,0	28,70	"	4,76	105,37	3,29 +
3,33	22,2	28,70	"	4,84	110,21	3,25
3,29	22,0	28,70	"	4,78	114,99	3,22 +
3,29	21,5	28,70	"	4,79	119,78	3,19
3,25	21,3	28,70	"	4,73	124,51	3,16 +
3,33	20,7	28,70	"	4,86	129,37	3,12
3,29	22,5	28,70	"	4,77	134,14	3,09 +
3,33	21,2	28,70	"	4,86	139,00	3,06
3,29	22,1	28,70	"	4,78	143,78	3,02 +
3,29	22,2	28,70	"	4,78	148,56	3,00
3,29	21,5	28,70	"	4,79	153,35	2,96 +
3,33	20,7	28,70	"	4,87	158,22	2,93
3,29	20,2	28,70	"	4,81	163,03	2,90 +
3,25	21,2	28,70	"	4,74	167,77	2,86
3,25	21,7	28,70	"	4,73	172,50	2,83 +
3,29	22,0	28,70	"	4,78	177,28	2,80
3,29	22,3	28,70	"	4,77	182,05	2,77 +
3,29	22,7	28,70	"	4,77	186,82	2,73
3,33	19,9	28,70	"	4,88	191,70	2,70
3,29	20,5	28,70	"	4,80	196,50	2,67 +
3,29	20,7	28,70	"	4,80	201,30	2,64
3,25	21,2	28,65	"	4,74	206,04	2,60 +
3,25	21,4	28,65	"	4,73	210,77	2,57

Fortsetzung von Tabelle 11

p	t Raum-	t Bad-	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf bei einem Abbauschritt	Gesamtmenge abgegebener Wasserd.	in fester Form vorliegendes Hydrat
(Torr)		(°C)		(mg)	(mg)	
3,29	21,3	28,70	C + V_3	4,79	215,56	2,54 +
3,33	21,3	28,70	"	4,86	220,42	2,51
3,29	22,0	28,70	"	4,78	225,20	2,47 +
3,25	22,3	28,70	"	4,72	229,92	2,44
3,29	22,2	28,70	"	4,78	234,70	2,41 +
3,33	20,0	28,70	"	4,88	239,58	2,38
3,29	20,2	28,70	"	4,81	244,39	2,34 +
3,25	21,2	28,70	"	4,74	249,13	2,31
3,29	22,4	28,70	"	4,77	253,90	2,28 +
3,29	21,8	28,75	"	4,78	258,68	2,25
3,25	21,7	28,75	"	4,74	263,42	2,22 +
3,29	22,2	28,70	"	4,78	268,20	2,18
3,25	22,0	28,70	"	4,72	272,92	2,15 +
3,25	21,9	28,70	"	4,73	277,65	2,12
3,20	21,7	28,70	"	4,66	282,31	2,09
3,16	22,7	28,70	"	4,58	286,89	2,06
3,03	21,5	28,70	"	4,42	291,31	2,03
1,48	22,1	28,70	"	2,15	293,46	2,01
0,70	22,3	28,70	"	1,02	294,48	$2,00_6$
5,52	22,5	92,2	C	1,08	295,56	2,00
2,32	22,4	92,2	C + V_3	0,45	296,01	$1,99_6$
2,36	21,3	92,2	C	0,46	296,47	$1,99_3$
2,32	22,0	92,2	C + V_3	3,37	299,84	1,97 +
2,40	20,2	92,2	C + V_2	3,51	303,35	1,95 +
2,36	20,0	92,1	"	3,45	306,80	1,92
2,32	21,7	92,1	"	3,38	310,18	1,90
2,32	20,8	92,2	"	3,39	313,57	1,88
2,40	21,2	92,2	"	3,50	317,07	1,85 +
2,32	20,9	92,2	"	3,38	320,45	1,83 +
2,36	20,7	92,2	"	3,44	323,99	1,81
2,36	21,5	92,2	"	3,43	327,42	1,78 +

Fortsetzung von Tabelle 11

p ges.	p_{HCl} gem.	p_{HCl} korr.	p_{H_2O}	t Raum-	t Bad-	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf b. einem Abbauschritt	Gesamtmenge abgegebener Wasserd.	in fester Form vorliegendes Hydrat
	(Torr)			(°C)			(mg)	(mg)	
2,36	-	-	2,36	20,8	92,2	C + V_2	3,44	330,86	1,76
2,36	-	-	2,36	22,1	92,3	"	3,43	334,29	1,74 +
2,40	-	-	2,40	20,2	92,3	"	3,51	337,80	1,71
2,36	-	-	2,36	20,4	92,2	"	3,45	341,25	1,69 +
2,32	-	-	2,32	21,1	92,2	"	3,38	344,63	1,67
2,36	-	-	2,36	20,0	92,3	"	3,45	348,08	1,64
2,32	-	-	2,32	21,4	92,2	"	3,38	351,46	1,62
2,32	-	-	2,32	21,1	92,2	"	3,38	354,84	1,60 +
2,40	-	-	2,40	20,8	92,3	"	3,51	358,35	1,57
2,36	-	-	2,36	21,4	92,2	"	3,43	361,78	1,55 +
2,36	-	-	2,36	22,0	92,2	"	3,43	365,21	1,53
2,32	-	-	2,32	21,5	92,2	"	3,38	368,59	1,50 +
2,36	-	-	2,36	20,2	92,2	"	3,45	372,04	1,48
2,32	-	-	2,32	23,2	92,2	"	3,36	375,40	1,46 +
2,36	-	-	2,36	22,4	92,3	"	3,42	378,82	1,43
2,36	-	-	2,36	22,2	92,2	"	3,43	382,25	1,41 +
2,40	-	-	2,40	22,5	92,3	"	3,49	385,74	1,39
2,78	0,38	0,40	2,38	22,3	92,2	"	3,45	389,19	1,36 +
3,25	0,89	0,92	2,33	21,8	92,2	"	3,24	392,43	1,34
3,29	0,93	0,93	2,36	21,7	92,2	"	3,43	395,86	1,32 +
3,29	0,97	0,97	2,32	20,5	92,3	"	3,39	399,25	1,30
3,33	0,97	0,97	2,36	19,8	92,3	"	3,45	402,70	1,27 +
3,33	0,98	0,98	2,35	19,9	92,2	"	3,44	406,14	1,25
3,41	1,04	1,05	2,36	19,8	92,2	"	3,45	409,59	1,23 +
3,54	1,14	1,15	2,39	20,2	92,2	"	3,50	413,09	1,20
3,62	1,19	1,20	2,42	20,8	92,2	"	3,58	416,67	1,18 +
3,67	1,27	1,27	2,40	20,7	92,2	"	3,51	420,18	1,15 +
3,67	1,31	1,31	2,36	19,9	92,2	"	3,45	423,63	1,13
3,75	1,37	1,38	2,37	21,1	92,2	"	3,45	427,08	1,10 +
3,84	1,53	1,55	2,29	22,7	92,2	"	3,32	430,40	1,08

Fortsetzung von Tabelle 11

es.	P_{HCl} gem.	P_{HCl} korr.	P_{H_2O}	t Raum-	t Bad-	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf b. einem Abbauschritt	Gesamtmenge abgegebener Wasserd.	in fester Form vorliegendes Hydrat
	(Torr)			(°C)			(mg)	(mg)	
,92	1,87	1,88	2,04	19,8	92,2	C + V_2	2,98	433,38	1,06
,43	2,57	2,61	1,82	21,7	92,2	"	2,65	436,03	1,05
,55	2,95	3,11	1,44	20,5	92,2	C	0,28	436,31	$1,04_5$
,38	3,03	3,06	1,32	20,8	92,2	"	0,26	436,57	$1,04_3$
,22	3,08	3,10	1,12	21,4	92,2	"	0,22	436,79	$1,04_1$
,50	3,12	3,14	0,36	20,5	92,2	"	0,07	436,86	$1,04_1$
,41	3,33	3,42	-	21,3	92,2	"	-	436,06	$1,04_1$

Die mit einem + versehenen Werte sind in Abb. 4 aus zeichnerischen Gründen nicht berücksichtigt.

Nach dem Evakuieren wurde der P_2O_5-Kolben und der Substanzkolben gewogen:

1. Gewicht des P_2O_5-Kolbens 63,55141 g
   Gewichtszunahme 0,43560 g
2. Gewicht des Subst.-Kolbens 55,12001 g
   Gewichtsabnahme 0,44779 g

Die von der Substanz abgegebene Chlorwasserstoffmenge ergibt sich aus den volumetrischen Bestimmungen bei Anwendung von Gleichung (1), S. 11:

1. p = 2,57 Torr, t = 21,7°, v = V_2 = 1285,7 ml, m = 6,55 mg
2. p = 3,33 Torr, t = 21,3°, v = C + P_2O_5-K = 281,91 ml, m = 1,87 mg
3. p = 3,33 Torr, t = 92,2°, v = SK = 80,94 ml, m = 0,43 mg

Gesamtmenge: 8,85 mg

Nach den volumetrischen Bestimmungen ergibt sich also eine Gewichtsabnahme für den Substanzkolben von 436,81 + 8,85 = 445,66 mg.

Tabelle 12

Isothermer Abbau von $VOCl_2 \cdot 2\,H_2O$ bei 100,0° C

Eingewogene Menge Substanz = 1,44690 g

Gewicht des Subst.-Kolbens nach Evakuieren: 57,13871 g

Gewicht des P_2O_5-Kolbens nach Evakuieren: 59,43861 g

p ges.	p_{HCl} gem.	p_{HCl} korr.	p_{H_2O}	t Raum-	t Bad-	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf b. einem Abbauschritt	Gesamtmenge abgegebener Wasserd.	in fester Form vorliegendes Hydrat
	(Torr)			(°C)			(mg)	(mg)	
4,63	-	-	4,63	21,2	100,1	C	0,91	0,91	1,99
4,68	-	-	4,68	22,9	100,1	"	0,91	1,82	1,98
4,63	-	-	4,63	24,2	100,0	$C+V_1+V_2$	8,26	10,08	1,93
5,47	0,84	0,88	4,59	23,2	100,0	"	8,22	18,30	1,88
5,51	0,91	0,93	4,58	22,2	100,0	"	8,23	26,53	1,83
5,83	1,27	1,29	4,54	22,7	100,1	"	8,14	34,67	1,77
6,79	2,12	2,16	4,63	21,3	100,0	"	8,34	43,01	1,71
7,71	3,08	3,12	4,59	22,6	100,0	"	8,24	51,25	1,66
8,64	3,92	3,96	4,65	22,8	99,9	"	8,39	59,64	1,60
9,32	4,59	4,62	4,70	22,0	100,1	"	8,45	68,09	1,55
9,78	5,06	5,08	4,70	21,4	100,0	"	8,47	76,56	1,49
10,12	5,90	5,94	4,18	22,3	100,0	"	7,50	84,06	1,44
10,96	6,45	6,47	4,49	21,4	99,9	"	8,09	92,15	1,39
11,63	7,33	7,37	4,26	20,9	100,0	"	7,68	99,83	1,33
12,27	7,76	7,78	4,49	20,3	100,0	"	8,12	107,95	1,28
12,73	7,97	7,98	4,75	20,6	100,0	"	8,58	116,53	1,22
13,12	8,89	8,93	4,19	21,8	100,0	"	7,54	124,07	1,17
12,22	9,27	9,29	2,93	20,9	100,0	"	5,29	129,36	1,14
12,01	9,36	9,36	2,65	22,1	100,0	"	4,76	134,12	1,11
11,97	9,40	9,40	2,57	21,4	100,1	"	4,63	138,75	1,07
11,42	9,42	9,42	2,00	21,8	100,0	"	3,60	142,35	1,05
11,30	9,44	9,44	1,86	22,3	100,1	"	3,33	145,68	1,03
10,32	9,44	9,44	0,88	22,5	100,0	"	1,58	147,26	1,02

Gewicht des SK: 56,95012 g Gewicht des P_2O_5-Kolbens: 59,58862

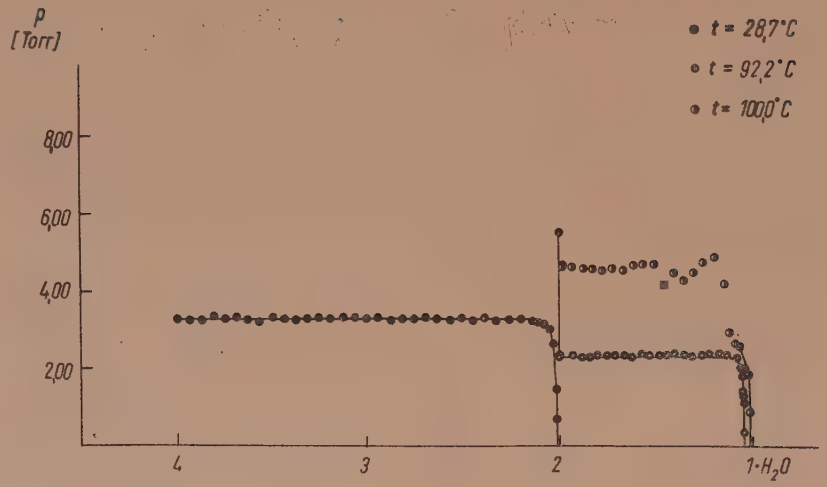

Abbildung 4: Isothermer Abbau der Vanadylchloridhydrate

Nach den volumetrischen Bestimmungen wurden von der bei 100,0° C abgebauten Substanz 37,03 mg HCl abgegeben:

1. $p = 9,44$ Torr, $v = C + V_1 + V_2 + P_2O_5\text{-}K = 1919,0$ ml, $t = 22,5°$, $m = 35,83$ mg

2. $p = 9,44$ Torr, $v = SK = 80,94$ ml, $t = 100,0°$ C, $m = 1,20$ mg.

Die gravimetrisch und volumetrisch ermittelten Werte sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Der gravimetrisch bestimmte Wert für die abgegebene Chlorwasserstoffmenge ergibt sich durch Subtraktion der gemessenen Gewichtszunahme des P_2O_5-Kolbens von der Gewichtsabnahme des Substanzkolbens.

Tabelle 13

abgegebene Menge H_2O				abgegebene Menge HCl			
volumetrisch		gravimetrisch		volumetrisch		gravimetrisch	
mg H_2O	Mole H_2O je Mol $VOCl_2 \cdot 2H_2O$	mg H_2O	Mole H_2O je Mol $VOCl_2 \cdot 2H_2O$	mg HCl	Mole HCl je Mol $VOCl_2 \cdot H_2O$	mg HCl	Mole HCl je Mol $VOCl_2 \cdot H_2O$
147,26	0,982	150,01	1,000	37,03	0,122	38,58	0,127

Ob die Zersetzung der Verbindung $VOCl_2 \cdot H_2O$ gemäß

$$VOCl_2 \cdot H_2O = VO(OH)Cl + HCl \quad (1)$$

oder

$$VOCl_2 \cdot H_2O = VO_2 + 2\,HCl \quad (2)$$

verläuft, konnte aus den Meßergebnissen des isothermen Abbaus (vgl. Tab. 11 - 13) nicht ersehen werden. Daher ist das unter Chlorwasserstoffabspaltung entstehende Zersetzungsprodukt in folgender Weise untersucht worden:

In ein Wägeglas wurden 1,5722 g $VOCl_2 \cdot H_2O$, dargestellt durch Umsetzung von Vanadin(IV)-oxid mit Chlorwasserstoffgas, eingewogen und sechs Stunden lang in einem Vakuumtrockenschrank auf 100° C erhitzt. Die anschließend festgestellte Gewichtsabnahme der Substanz betrug 0,1928 g. Weil das Monohydrat, wie Untersuchungen zeigten (vgl. III, 4) nur HCl abspaltet, entspricht die Gewichtsabnahme der Bildung von 0,6313 g $VO(OH)Cl$ gemäß Gleichung (1), bzw. 0,2193 g VO_2 gemäß Gleichung (2).

Beim Behandeln der Substanz mit 20 ml kaltem dest. Wasser hinterblieb ein schwarzer Rückstand, der abfiltriert und gut mit dest. Wasser ausgewaschen wurde. Ein Teil des Rückstandes wurde in warmer 2 n Salpetersäure gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, wobei kein Niederschlag von AgCl auftrat. Der Rückstand konnte also nur aus Vanadin(IV)-oxidhydrat, entstanden durch hydrolytische Zersetzung von VO(OH)Cl, oder aus VO_2 bestehen.

In kalter 1 n Essigsäure löste sich die Verbindung praktisch nicht, auch von kalter 1 n Schwefelsäure wurde sie nur langsam gelöst. Vanadin(IV)-oxid, dargestellt durch Reduktion von V_2O_5 mit Oxalsäure, verhält sich vollkommen analog. Dagegen löst sich Vanadin(IV)-oxidhydrat, dargestellt durch Zugabe von Ammoniak zu einer verdünnten Vanadin(IV)-oxid-chloridlösung, in den genannten Säuren augenblicklich unter Bildung einer blauen Lösung. Daraus ergibt sich, daß die Zersetzung der Verbindung $VOCl_2 \cdot H_2O$ gemäß:

$$VOCl_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons VO_2 + 2\,HCl \qquad (2a)$$

verläuft und daß unter Berücksichtigung der in Tabelle 13 angegebenen Werte 6,10 % $VOCl_2 \cdot H_2O$ zerfallen waren.

3. Analytische Untersuchungen des Abbauprodukts

Die Analysenergebnisse des bei 92,2° C erhaltenen Abbauprodukts sind in Tab. 14 zusammengestellt. Die Analysen wurden in der gleichen Weise wie bei den Untersuchungen der Ausgangsstoffe durchgeführt (Abschnitt 1d). Nach den volumetrischen Bestimmungen wurden von der Substanz 8,85 mg Chlorwasserstoff abgegeben. Unter der Annahme, daß ein 1,04-Hydrat vorlag, mußte das Produkt im Mittel 43,05 % $VO^{\cdot\cdot}$ und 44,93 % Cl' enthalten. Vor den analytischen Bestimmungen wurde die Substanz im Kölbchen kräftig durchgeschüttelt, um ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten.

Weil das bei 100,0° abgebaute Hydrat zur Aufnahme des in Abb. 3 wiedergegebenen Röntgenogramms und zur Bestimmung

des Chlorwasserstoffdrucks über der Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur verwendet werden sollte, mußte hier auf eine analytische Untersuchung verzichtet werden.

Tabelle 14

α) Bestimmung von VO^{++}

Einwaage (g)	Verbrauch $KMnO_4$-Lsg. (t = 0,10190) I	II	VO^{++} (g)	% VO^{++}
0,21549	13,63	13,61	0,09298	43,15
0,24124	15,20	15,21	0,10369	42,95
			Mittel	43,05 %

β) Bestimmung von Cl^-

Einwaage (g)	Auswaage AgCl (g)	Cl^- (g)	% Cl^-
0,32100	0,58517	0,14477	45,10
0,14712	0,26589	0,06578	44,71
0,17925	0,32966	0,08156	45,50
		Mittel	45,10 %

4. Messung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampftension

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfdrucks der Hydrate $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$, $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$ und $VOCl_2 \cdot H_2O$ wird in der auf Seite 20 beschriebenen Weise durchgeführt. Es ergab sich dabei, daß nur das Tetrahydrat und das Dihydrat in den untersuchten Temperaturbereichen lediglich mit Wasserdampf im Gleichgewicht standen. Beim Monohydrat wurde Abspaltung von Chlorwasserstoff beobachtet. Ob die Substanz neben HCl auch H_2O abspaltete, wurde in folgender Weise geprüft:

In den Substanzkolben der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur wurden etwa 0,5 g $VOCl_2 \cdot H_2O$ eingewogen. Der P_2O_5-Kolben wurde mit Phosphorpentoxid angefüllt und nach vollständigem Evakuieren gewogen. Beide Kolben wurden dann an die Apparatur angeschlossen. Nach dem Evakuieren der Apparatur wurde der Hahn H_6 geschlossen und die Substanz 24 Stunden lang auf 135° C erhitzt. Anschließend wurde der Hahn zum Substanzkolben geschlossen und der zum Pentoxidkolben geöffnet. Nach etwa 30 Minuten wurde die gesamte Apparatur erneut evakuiert, der Hahn zum P_2O_5-Kolben wieder geschlossen und dieser Kolben wieder gewogen. Da die Reaktion des Chlorwasserstoffs mit dem Phosphorpentoxid erst nach wesentlich längerer Zeit einsetzt, war unter der Voraussetzung, daß die Substanz kein Wasser abgab, eine merkliche Gewichtszunahme nicht zu erwarten. Die Messungen bestätigten diese Annahme. So betrug die Gewichtszunahme bei einer Messung 1,02 mg, bei einer zweiten Messung war eine Gewichtsänderung des Kolbens überhaupt nicht festzustellen.

Zur Kontrolle wurden beim Monohydrat auch einige Meßpunkte der aus VO_2 und Chlorwasserstoffgas dargestellten Verbindung aufgenommen. Sie finden sich am Schluß der Tabelle 18 und sind in der graphischen Darstellung (Abb. 7) durch halb ausgefüllte Kreise kenntlich gemacht.

Nach der A u g u s t schen Formel

$$\log p = A + \frac{B}{T}$$

ist eine lineare Abhängigkeit von log p gegen 1/T zu erwarten. Wie die Abbildungen 5 - 7 zeigen, entsprachen die Messungen diesen Bedingungen. Die Konstanten A und B wurden nicht graphisch ermittelt, sondern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet.

Durch partielle Differentiation der Summe der Fehlerquadrate nach A und B ergeben sich

$$\frac{\partial \Sigma(\log p - A - \frac{B}{T})}{\partial A} = 2 \left(\Sigma \log p - \Sigma A - B \Sigma \frac{1}{T}\right)$$

und $$\frac{\partial \Sigma (\log p - A - \frac{B}{T})}{\partial B} = 2 (\Sigma \log p - \Sigma A - B \Sigma \frac{1}{T})$$

Da A und B nun so zu wählen sind, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum ist, werden die Differentialquotienten gleich 0 gesetzt. Berücksichtigt man, daß $\Sigma A = n A$ ist, wenn n die Anzahl der Versuche bedeutet, so erhält man für die Konstanten

$$A = \frac{\Sigma \frac{1}{T} \cdot \Sigma \frac{1}{T} \cdot \log p - \Sigma \frac{1}{T^2} \cdot \Sigma \log p}{(\Sigma \frac{1}{T})^2 - n \Sigma \frac{1}{T^2}} \qquad (9)$$

$$B = \frac{\Sigma \frac{1}{T} \cdot \Sigma \log p - n \Sigma \frac{1}{T} \log p}{(\Sigma \frac{1}{T})^2 - n \Sigma \frac{1}{T^2}} \qquad (10)$$

In den Tabellen 16 - 18 sind die aus den einzelnen Versuchsdaten sich ergebenden Werte für $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$, $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$ und $VOCl_2 \cdot H_2O$ zusammengestellt. Am Fuße der Tabellen sind die Summenwerte, die in die Gleichungen (9) und (10) einzusetzen sind, angegeben. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 15 zusammengefaßt, die graphischen Darstellungen finden sich in den Abbildungen 5 - 7.

Tabelle 15

	$VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$	$VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$	$VOCl_2 \cdot H_2O$
A	$8{,}61_{97}$	$15{,}02_5$	$9{,}66_6$
B	-2419,3	-5346,9	-3243,2
ΔH	5,5 kcal/Mol H_2O	24,5 kcal/Mol H_2O	7,4 kcal/Mol HCl

Die in der Tab. 15 angegebenen Teilbildungsenthalpiewerte ΔH (in cal) erhält man, wenn man ΔH in erster Näherung als von der Temperatur unabhängig ansieht, aus:

$$B = - \frac{\Delta H}{4{,}573} \qquad (11)$$

Tabelle 16

Tensiometrische Messungen von $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$

t	T	1/T	$(1/T)^2$	p_{H_2O}	$\log p_{H_2O}$	$1/T \cdot \log p_{H_2O}$
(°C)	(°K)			(Torr)		
30,4	303,56	0,003294	0,000010850436	3,9	0,5911	0,0019470834
33,9	307,06	3257	10608049	5,5	0,7404	24114828
39,0	312,16	3203	10259209	7,3	0,8633	27651499
46,7	319,86	3126	9771876	11,4	1,0569	33038694
51,7	324,86	3078	9474084	16,2	1,2095	37228410
56,4	329,56	3034	9205156	20,3	1,3075	39669550
58,6	331,76	3014	9084196	22,6	1,3541	40812574
61,2	334,36	2991	8946081	24,6	1,3909	41601819
63,8	336,96	2968	8809024	28,7	1,4579	43270472
66,6	339,76	2943	8661249	32,1	1,5065	44336295
70,9	344,06	2906	8444836	39,1	1,5922	46269332
73,9	347,06	2881	8300161	44,4	1,6474	47461594
76,5	349,66	2860	8179600	49,7	1,6964	48517040
79,1	352,26	2839	8059921	55,7	1,7459	49566101
84,7	357,86	2794	7606436	72,6	1,8609	51993546
85,4	358,56	2789	7778521	74,9	1,8745	52279805
87,3	360,46	2774	7695076	81,1	1,9090	52955660
88,0	361,16	2769	7667361	82,8	1,9180	53109420
91,4	364,56	2743	7524049	93,4	1,9704	54048072
96,6	369,76	2704	7311616	116,6	2,0667	55883568
97,5	370,66	2698	7279204	119,5	2,0774	56048252
101,6	374,76	2668	7118224	143,0	2,1553	57503404
		0,064333	0,000188834365		33,9922	0,0976830769

Tabelle 17

Tensiometrische Messungen von $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$

t (°C)	T (°K)	1/T	$(1/T)^2$	p_{H_2O} (Torr)	$\log p_{H_2O}$	$1/T \cdot \log p_{H_2O}$
95,4	368,56	0,002713	0,000007360369	3,0	0,4771	0,0012943723
102,8	375,95	2660	7075600	5,9	0,7709	20505940
105,0	378,16	2644	6990736	7,8	0,8921	23587124
107,8	380,96	2625	6890625	9,9	0,9956	26134500
110,8	383,96	2605	6786025	12,1	1,0828	28206940
112,2	385,36	2595	6734025	14,4	1,1584	30060480
113,9	387,06	2584	6677056	16,6	1,2201	31527384
116,5	389,66	2566	6584356	21,0	1,3222	33927652
118,7	391,86	2552	6512704	25,2	1,4014	35763728
119,7	392,86	2546	6482116	27,0	1,4314	36443444
121,3	394,45	2535	6426255	31,1	1,4928	37842480
123,7	396,86	2520	6350400	38,1	1,5809	39838680
125,4	398,56	2509	6295081	44,6	1,6493	41380937
129,8	402,96	2482	6160324	59,0	1,7709	43953738
131,7	404,85	2470	6100900	67,7	1,8360	45349200
133,7	406,86	2458	6041764	74,3	1,8710	45989180
135,0	408,16	2450	6002500	79,4	1,8998	46545100
137,8	409,96	2439	5948721	82,2	1,9504	47570256
140,4	413,56	2418	5846724	110,0	2,0414	49361052
		0,048371	0,000123266251		26,8445	0,0676931538

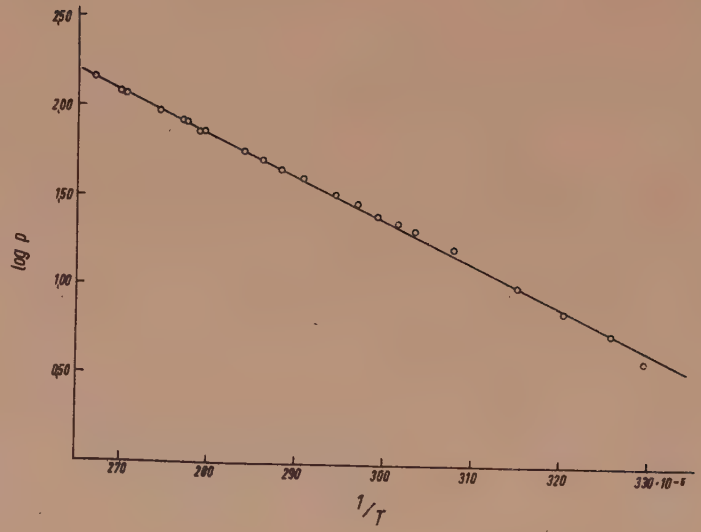

Abbildung 5: Tensionskurve von $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$

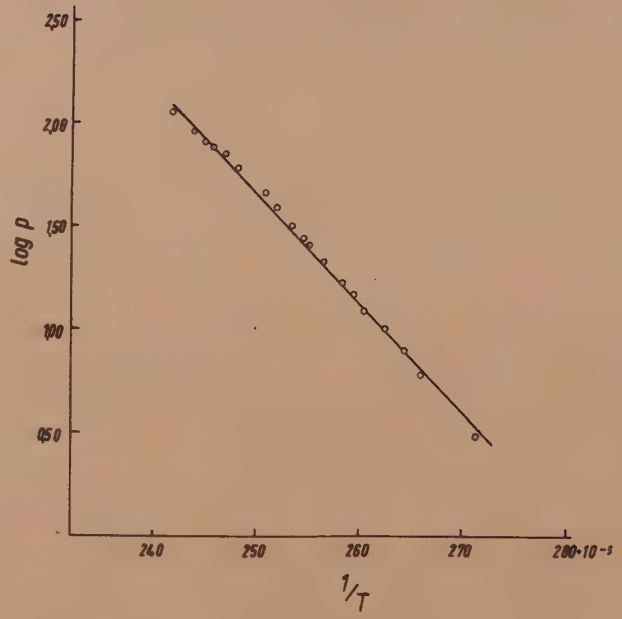

Abbildung 6: Tensionskurve von $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$

Tabelle 18

Tensiometrische Messungen der Verbindung $VOCl_2 \cdot H_2O$

t (°C)	T (°K)	1/T	$(1/T)^2$	p_{HCl} (Torr)	log p_{HCl}	1/T · log p_{HCl}
92,5	365,66	0,002735	0,000007480225	5,0	0,6990	0,0019117650
97,5	370,65	2698	7279204	8,6	0,9345	25212810
100,6	373,76	2676	7160976	10,3	1,0128	27102528
104,8	377,96	2646	7001316	12,6	1,1004	29116584
107,8	380,96	2625	6890625	14,6	1,1644	30565500
110,7	383,86	2605	6786025	17,4	1,2405	32315025
114,9	388,06	2577	6640929	21,6	1,3345	34390065
118,4	391,56	2554	6522916	25,1	1,3997	35748338
121,2	394,36	2536	6431296	28,9	1,4609	37048424
129,6	402,76	2483	6165289	40,3	1,6053	39859599
131,5	404,66	2471	6105841	41,3	1,6160	39931360
137,5	410,66	2435	5929225	56,9	1,7551	42736685
138,9	412,06	2427	5890329	61,3	1,7875	43382625
104,7	377,86	2647	7006609	12,0	1,0792	28566424
117,9	391,06	2557	6538249	24,0	1,3802	35291714
111,8	384,96	2598	6749604	18,4	1,2648	32859504
127,8	400,96	2949	6220036	38,1	1,5809	39427646
135,7	408,86	2446	5982916	52,5	1,7202	42076092
		0,046210	0,000118781610		24,1359	0,0614748573

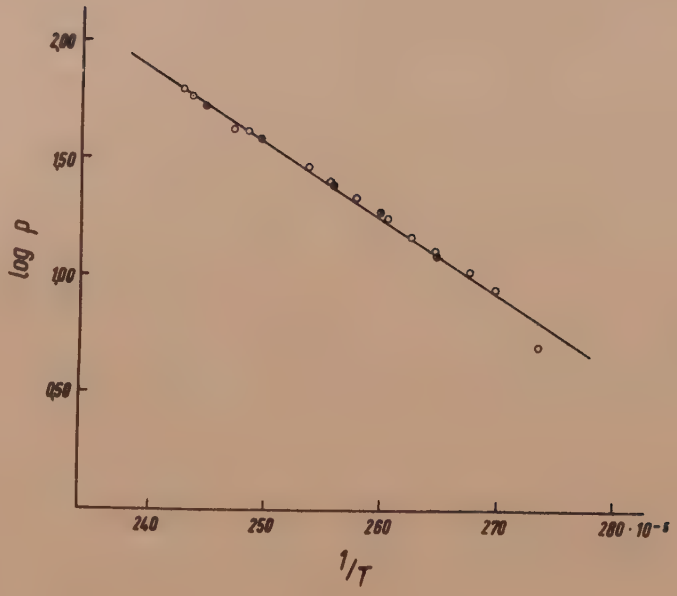

Abbildung 7: Tensionskurve von $VOCl_2 \cdot H_2O$

IV. Die Hydrate des Vanadin(IV)-oxiddibromids bzw. der Dibromovanadin(IV)-säure

1. Darstellung, Eigenschaften und analytische Untersuchungen

a) $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$ bzw. $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$

In der von B e r z e l i u s (5) im Jahre 1831 veröffentlichten Arbeit über die "Vanadinoxy-Salze und ihre entsprechenden Haloidsalze" wird die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf "geglühtes Vanadinoxyd" beschrieben. Hierbei erhielt der Verfasser eine blaue Lösung, "die bei freiwilligem Verdunsten grün wurde".

Dieser Reaktion bedienten sich später B u n s e n und M o h r (17) zur quantitativen Bestimmung von fünfwertigem Vanadin. Das nach

$$V_2O_5 + 6\ HBr = 2\ VOBr_2 + 3\ H_2O + Br_2$$

gebildete Brom wird nach dieser Methode in eine Kaliumjodidlösung geleitet und das dabei ausgeschiedene Jod mit einer Thiosulfatlösung titriert.

In Anlehnung an dieses Verfahren wurde in einem 500 ml-Schliffkolben 25 g V_2O_5 mit 200 ml HBr (d = 1,38) übergossen. Unter Rühren wurde auf 60° C erwärmt. Dabei entstand bei gleichzeitiger Bromentwicklung eine blaue Lösung. Diese wurde an der Wasserstrahlpumpe langsam auf das halbe Volumen eingeengt. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung in einen Vakuumexsikkator überführt und über Phosphorpentoxid weiter eingeengt. Dabei färbte sich die Lösung zunächst langsam grün. Nach einigen Tagen schied sich eine grüne Kristallmasse der analytischen Zusammensetzung $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$ ab. Sie wurde in entsprechender Weise wie beim Vanadin(IV)-oxid-chlorid unter Feuchtigkeitsausschluß scharf von der Mutterlauge abgesogen.

Im Gegensatz zu den bekannten blauen Vanadylverbindungen löst sich das Bromid in Wasser nicht mit blauer sondern, ähnlich wie VBr_3, mit brauner Farbe. Jedoch wird die Lösung

schon beim Ansäuern mit einigen Tropfen 2 n Essigsäure blau. Auch beim Verdünnen der (sauren) Mutterlauge mit Wasser tritt die blaue Farbe der Vanadylionen wieder auf.

Eine Lösung der Substanz in Eisessig hat grüne Farbe. Mit Ammoniak wird aus einer grünen Lösung dunkelbraunes Oxidhydrat gefällt. Da die Substanz auch Quecksilbersalze nicht reduziert, ist es sicher, daß das Vanadin in dieser Verbindung in der vierten Oxydationsstufe vorliegt. Die Prüfung der Oxydationsstufe des Vanadins in dieser Verbindung erschien notwendig, weil beim Abrauchen der Substanz mit konz. Schwefelsäure Vanadin, wenn es in niederen Wertigkeitsstufen vorliegt, zum vierwertigen Vanadin aufoxydiert wird. Daher ist aus den permanganometrischen Titrationen nicht ersichtlich, ob das Vanadin in der Substanz tatsächlich in der vierten Wertigkeitsstufe vorgelegen hat. Auch wären Verfälschungen der Bromidwerte durch Reduktion der zugegebenen Silberionen zu elementarem Silber durch etwa vorhandenes $V^{\bullet\bullet\bullet}$ möglich gewesen.[1)]

Löst man Vanadin(IV)-oxid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erhält man, auch bei hoher Konzentration, von dabei gebildetem Vanadin(IV)-oxiddibromid zunächst eine blaue Lösung, aus der sich aber unter gleichzeitiger Grünfärbung die gleiche Verbindung der analytischen Zusammensetzung $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$ abscheidet.

---

1) Tatsächlich läßt sich $V^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure bei längerem Erhitzen teilweise in $V^{\bullet\bullet\bullet}$ überführen. Daher ist es nicht ratsam, das Einengen der Vanadin(IV)-oxidbromidlösung bei höheren Temperaturen vorzunehmen. Auch wurde ein großer Überschuß an Bromwasserstoffsäure vermieden. Versetzt man Lösungen solcher Produkte mit Ammoniak, so erhält man grünlich gefärbte Oxidhydrate.

b) $VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$ bzw. $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$

Durch vorsichtiges Entwässern des "4-Hydrats" bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid erhält man eine Verbindung der analytischen Zusammensetzung $VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$. Ihre Existenz konnte durch die späteren Abbauversuche und tensiometrische Untersuchungen sichergestellt werden.

c) $VOBr_2 \cdot H_2O$ bzw. $H[VO(OH)Br_2]$

Eine Verbindung dieser Zusammensetzung läßt sich durch Entwässern der höheren Hydrate nicht rein erhalten. Wie beim Vanadylchlorid-monohydrat konnte auch hier nachgewiesen werden, daß das "Monohydrat" in Temperaturbereichen, in denen Messungen durchgeführt wurden, kein Wasser abgibt, sondern unter Abgabe von Bromwasserstoff nach

$$VOBr_2 \cdot H_2O = VO_2 + 2\ HBr$$

zerfällt. Darum wurde versucht, die Verbindung durch Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf VO_2 darzustellen. Der dazu verwendete Bromwasserstoff wurde durch langsames Eintropfen einer 40 %igen HBr-Lösung in Phosphorpentoxid dargestellt (19). Das Gas wurde in die für den Hydratabbau vorgesehene Apparatur in der auf Seite 24 beschriebenen Weise eingeleitet. Der Verlauf der Reaktion wurde durch häufigeres Wägen des Substanzkolbens, der vor jeder Wägung vollständig evakuiert wurde, verfolgt. Da bei Beginn eine starke Erwärmung der Substanz beobachtet wurde, wurde der Substanzkolben mit Wasser gekühlt. Nach jeder Wägung wurde die Substanz gut durchgeschüttelt. In Tab. 19 sind die gemessenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 19

Eingewogene Menge VO_2: 0,47354 g
Gewicht des evak. SK + VO_2: 57,25192 g

	Gewicht des SK + Substanz (g)	Gewichtszunahme (g)
1.	57,37082	0,11890
2.	57,52324	0,27132
3.	57,60209	0,35017
4.	57,65113	0,39921
5.	57,71847	0,46655
6.	57,75192	0,50000
7.	57,82945	0,57753
8.	57,87813	0,62621
9.	57,92007	0,66815
10.	57,99310	0,74118
11.	58,04921	0,79729
12.	58,09305	0,84113
13.	58,13955	0,88763
14.	58,17311	0,92119
15.	58,17317	0,92125
16.	58,17314	0,92122

Bei stöchiometrischer Umsetzung gemäß:

$$VO_2 + 2\ HBr = VOBr_2 \cdot H_2O$$

bzw. $$VO_2 + 2\ HBr = H[VO(OH)Br_2]$$

hätten sich 0,92396 g Bromwasserstoff mit dem eingewogenen Vanadindioxid umsetzen müssen.

Von dem so dargestellten "Monohydrat" wurden ebenso wie von einer durch Entwässern dargestellten Verbindung der analytischen Zusammensetzung $VOBr_2 \cdot H_2O$ Röntgenogramme aufgenommen (Abb. 8). Der Vergleich beider als Strichdiagramme wiedergegebener Röntgenogramme zeigt die Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen.

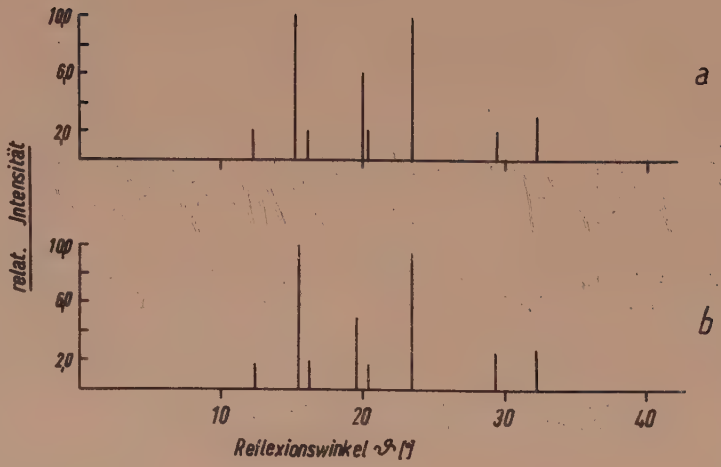

Abbildung 8: Debyeogramme der Verbindungen $H[VO(OH)Br_2]$, dargestellt
a) durch isothermen Abbau
b) durch Reaktion von HBr mit VO_2

d) Analytische Untersuchungen der Ausgangsstoffe

Die Analysen der in der oben angegebenen Weise dargestellten Verbindungen $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$ und $VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$ wurden in entsprechender Weise wie beim Vanadin(IV)-oxid-chlorid ausgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 20. Wie die Zusammenfassung am Schluß dieser Tabelle zeigt, stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten gut überein.

Tabelle 20

α) $\underline{VOBr_2 \cdot 4\ H_2O}$

VO^{++}-Bestimmung

Einwaage (g)	Verbrauch $KMnO_4$-Lsg.[1] (ml) I	II	mg VO^{++}	% VO^{++}
0,51620	17,01	17,01	116,04	22,48
0,57087	18,89	18,84	128,87	22,57
0,34191	11,37	11,39	77,57	22,69
0,20252	6,73	6,66	45,91	22,67
0,72985	24,15	24,21	164,75	22,57
			Mittel	22,60 %

Br^--Bestimmung

Einwaage (g)	Auswaage AgBr (g)	mg Br^-	% Br^-
0,53328	0,66723	283,91	53,24
0,72412	0,90609	385,54	53,24
0,43807	0,54840	233,34	53,27
0,67873	0,84577	359,88	53,02
0,42165	0,52896	225,07	53,38
		Mittel	53,23 %

1) t = 0,10190

β) $\underline{VOBr_2 \cdot 2\ H_2O}$

VO^{++}-Bestimmung

Einwaage (g)	Verbrauch $KMnO_4$-Lsg.[1] (ml) I	II	mg VO^{++}	% VO^{++}
0,40271	15,11	14,95	103,08	25,60
0,54277	20,33	20,17	138,69	25,55
0,33403	12,51	12,57	85,34	25,55
0,44750	16,74	16,70	114,20	25,52
1,32186	12,01	12,01	81,93	25,46
			Mittel	25,54 %

Br^--Bestimmung

Einwaage (g)	Auswaage AgBr (g)	mg Br^-	% Br^-
0,53128	0,75337	320,56	60,34
0,31900	0,45200	192,33	60,29
0,27830	0,40003	170,21	61,16
0,22283	0,31747	135,08	60,62
0,37546	0,53209	226,40	60,30
		Mittel	60,54 %

analytische Zusammensetzung	bestimmte Menge VO^{++} (im Mittel)	berechnete Menge VO^{++}	bestimmte Menge Br^- (im Mittel)	berechnete Menge Br^-
$VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$	22,60 %	22,40 %	53,23 %	53,48 %
$VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$	25,54 %	25,47 %	60,54 %	60,82 %

e) Überführungsmessungen

Mit der grünen Lösung des "Vanadinoxydibromids" wurden in der beim Chlorid beschriebenen Weise Überführungsmessungen vorgenommen. Dazu wurde eine 20 %ige Bromwasserstofflösung vorsichtig mit der bromwasserstoffsauren viscosen Lösung des

1) t = 0,10190

Bromids unterschichtet. Nach 8 Stunden Stromdurchgang (10 V) wurden die Lösungen im Kathoden- und Anodenraum auf Vanadin geprüft. Dabei konnte lediglich in der Lösung aus dem Anodenraum Vanadin nachgewiesen werden. Wie in der grün gefärbten Lösung des Chlorids muß auch hier das Vanadin in einem anodischen Komplex vorliegen. Führt man den gleichen Versuch mit einer verdünnten (blauen) Lösung aus, so wandert das Vanadin in den Kathodenraum.

f) Kryoskopische Untersuchungen

Weil es sich offensichtlich bei der dargestellten Verbindung der analytischen Zusammensetzung $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$ nicht um eine einfache "Vanadyl"-verbindung handelt, wurde versucht, durch kryoskopische Messungen Aufschlüsse über die Konstitution der Verbindung zu erhalten.

Das Bromid löst sich, wie Vorversuche ergaben, mit grüner Farbe in der Glaubersalzschmelze. Es war daher zu erwarten, daß der anodische Komplex in den Schmelzen erhalten blieb. Aus den in den Tabellen 21a und 21b zusammengestellten Meßergebnissen ergibt sich, daß die untersuchten Stoffe in den Schmelzen lediglich in zwei Ionen dissoziieren. Aus den Überführungsmessungen geht hervor, daß es sich um Verbindungen höherer Ordnung handelt, in denen das Vanadin ausschließlich im Anion enthalten ist. Die kryoskopischen Messungen lassen dabei auf die Formulierung

$$H[VO(OH)Br_2] \cdot (x-1)\ H_2O$$

schließen. Ob in den Verbindungen jedoch auch Wasser in dem anodischen Komplex koordinativ gebunden ist, läßt sich so nicht feststellen, wie ein Vergleich der in den Tab. 21a und 21 b angegebenen Werte zeigt. Denn bei der Berechnung der Molekulargewichte für die eine oder andere Formulierung sind jeweils verschiedene Glaubersalzmengen zu berücksichtigen.

Es wurden Verbindungen der analytischen Zusammensetzung $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$, $VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$ und $VOBr_2 \cdot H_2O$, dargestellt aus VO_2 und Bromwasserstoffgas, untersucht.

Tabelle 21 a

Molekulargewichtsbestimmungen der Dibromovanadin(IV)-säure

Berechnung als $H[VO(OH)Br_2]$

In der Schmelze gelöste Substanz (analytische Zusammensetzg.)	Menge der gelösten Substanz (g)	Menge $H[VO(OH)Br_2]$ (g)	Ges.-menge $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ (g)	Mole $H[VO(OH)Br_2]$ in 1000 g $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$	dt (°C)	M für n=2
$VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$	0,93482	0,76573	31,47982	0,099	0,65	244,0
$VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$	1,34275	1,09987	33,42074	0,134	0,88	243,8
$VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$	1,53432	1,25679	33,42165	0,154	1,00	245,2
$VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$	1,29581	1,20697	32,94532	0,150	0,98	243,7
$VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$	1,64258	1,52996	35,15711	0,178	1,16	244,6
$VOBr_2 \cdot H_2O$	1,23927	1,23927	33,14985	0,153	1,00	243,7
					Mittel:	244,2

Das Molekulargewicht der Verbindung

$H[VO(OH)Br_2]$ beträgt 244,8

Tabelle 21 b

Molekulargewichtsbestimmungen der Dibromovanadin(IV)-säure

Berechnung als $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$

In der Schmelze gelöste Substanz (analytische Zusammensetzg.)	Menge der gelösten Substanz (g)	Menge $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$ (g)	Ges.-menge $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ (g)	Mole $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$ in 1000g $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$	dt (°C)	M für n=2
$VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$	0,93482	0,82209	31,37900	0,099$_6$	0,65	262,8
$VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$	1,34275	1,18083	33,27591	0,135	0,88	262,9
$VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$	1,53432	1,34930	33,25616	0,154	1,00	264,5
$VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$	1,29581	1,29581	32,78639	0,150	0,98	262,9
$VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$	1,64258	1,64258	34,94838	0,179	1,16	264,1
					Mittel:	263,4

Das Molekulargewicht der Verbindung

$H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$ beträgt 262,8

2. Der isotherme Hydratabbau

In der schon bei den Hydraten des "Vanadylchlorids" beschriebenen Weise wurde der Abbau des Trihydrats $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$ bei 28,0° C ausgeführt.

Der isotherme Abbau des Monohydrats $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$, das durch den Abbau des Trihydrats erhalten wurde, hätte bei 28,0° C zu lange Zeit in Anspruch genommen, weil bei dieser Temperatur die Einstellzeiten des Gleichgewichtsdrucks sehr lang waren. Daher wurde der Abbau des Monohydrats bei 56,5° C vorgenommen. Die hierfür verwendete Verbindung wurde nach der auf S. 57 beschriebenen Methode dargestellt. Bei diesem Abbau wurde die Bildung von Bromwasserstoff beobachtet. Die gleichzeitig abgegebene Wassermenge entsprach dem Abbau:

$$H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O \quad H[VO(OH)Br_2] + H_2O.$$

Die so entstandene Oxo-hydroxo-dibromo-vanadin(IV)-säure zerfällt dann unter Bromwasserstoffabspaltung, gemäß:

$$H[VO(OH)Br_2] = VO_2 + 2\ HBr.$$

Daher ist die beobachtete Bildung von HBr auf diesen Zerfall zurückzuführen. Von dem erhaltenen Abbauprodukt wurde das in Abb. 8a wiedergegebene Röntgenogramm aufgenommen. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 22 und 23 zusammengestellt, die graphische Darstellung in Abbildung 9 wiedergegeben. Vor dem Abbau wurden der evakuierte Substanzkolben und der ebenfalls evakuierte P_2O_5-Kolben gewogen. Die im Substanzkolben über der Substanz befindliche Menge Wasserdampf wurde bei der Berechnung der Zusammensetzung des jeweils vorliegenden festen Hydrats berücksichtigt. Die in der letzten Spalte von Tab. 22 und 23 angegebenen Wassermengen in Mol sind nicht auf die analytische Zusammensetzung $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$ und $VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$, sondern auf die Formeln $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$ und $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$ bezogen.

Tabelle 22

Isothermer Abbau von $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$

Eingewogene Substanzmenge: 1,69924 g

Gewicht des evakuierten SK: 55,81490 g

Gewicht des evakuierten P_2O_5-Kolbens: 58,00400 g

p	t Raum-	t Bad-	ange- schlossene Volumina	Menge Wasserdampf bei einem Abbau- schritt	Gesamt- menge abgege- bener Wasserd.	in fester Form vor- liegendes Hydrat
(Torr)	(°C)			(mg)	(mg)	
2,95	22,3	28,0	C	0,58	0,58	2,99
2,99	21,4	28,1	$C+V_1+V_2$	5,39	5,97	2,94
2,95	22,0	28,0	"	5,30	11,27	2,89
2,91	20,8	28,1	"	5,25	16,52	2,84
2,91	21,2	28,0	"	5,24	21,76	2,79
2,91	20,5	28,0	"	5,25	27,01	2,74
2,99	21,1	28,0	"	5,39	32,40	2,68
2,95	20,0	28,0	"	5,34	37,74	2,63
2,95	20,4	28,0	"	5,33	43,07	2,58
2,95	20,5	28,1	"	5,33	48,40	2,53
2,99	22,4	28,0	"	5,37	53,77	2,48
2,99	20,2	28,0	"	5,41	59,18	2,42
2,99	19,8	28,0	"	5,41	64,59	2,37
2,91	21,1	28,0	"	5,24	69,83	2,32
2,95	20,8	28,1	"	5,33	75,16	2,27
2,95	22,0	28,0	"	5,31	80,47	2,21
2,95	22,7	28,0	"	5,29	85,76	2,16
2,95	22,1	28,0	"	5,30	91,06	2,11
2,95	22,4	28,0	"	5,30	96,36	2,06
2,91	21,8	28,0	"	5,23	101,59	2,01
2,95	20,7	28,0	"	5,33	106,92	1,96
2,95	20,2	28,1	"	5,34	112,26	1,90
2,91	21,2	28,0	"	5,24	117,50	1,85
2,95	21,2	28,0	"	5,32	122,82	1,80
2,95	23,5	28,0	"	5,28	128,10	1,75
2,87	22,2	28,0	"	5,16	133,26	1,70
2,95	21,8	28,0	$C + V_1$	1,59	134,85	1,68

Fortsetzung von Tabelle 22

p	t Raum-	t Bad- temp.	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf bei einem Abbauschritt	Gesamtmenge abgegebener Wasserd.	in fester Form vorliegendes Hydrat
(Torr)		(°C)		(mg)	(mg)	
2,99	20,2	28,0	C + V_1	1,69	136,54	1,67
2,95	20,7	28,0	"	1,60	138,14	1,65 +
2,95	20,5	28,1	"	1,60	139,74	1,64
2,99	22,3	28,0	"	1,61	141,35	1,62
2,99	22,7	28,0	"	1,61	142,96	1,60 +
2,95	22,5	28,0	"	1,59	144,55	1,59
2,95	21,8	28,0	"	1,59	146,14	1,57 +
2,95	20,2	28,0	"	1,60	147,74	1,56
2,91	19,8	28,0	"	1,58	149,32	1,54 +
2,95	19,9	28,0	"	1,60	150,92	1,53
2,99	20,4	28,0	"	1,62	152,54	1,51 +
2,95	21,5	28,0	"	1,59	154,13	1,50
2,95	20,7	28,0	"	1,60	155,73	1,48 +
2,95	19,8	28,0	"	1,60	157,33	1,47
2,91	20,4	28,0	"	1,58	158,91	1,45 +
2,95	20,2	28,1	"	1,60	160,51	1,44
2,95	22,7	28,0	"	1,59	162,10	1,42 +
2,95	21,8	28,0	"	1,59	163,69	1,41
2,91	20,2	28,0	"	1,58	165,27	1,39 +
2,91	21,3	27,9	"	1,57	166,84	1,38
2,95	22,9	28,0	"	1,58	168,42	1,36 +
2,91	23,0	28,0	"	1,56	169,98	1,35
2,91	21,7	28,0	"	1,57	171,55	1,33 +
2,87	20,5	28,1	"	1,56	173,11	1,32
2,91	22,1	28,0	"	1,57	174,68	1,30 +
2,91	23,2	28,1	"	1,56	176,24	1,28
2,87	21,7	28,0	"	1,55	177,79	1,26
2,87	19,9	28,0	"	1,56	179,35	1,25 +
2,87	20,7	28,0	"	1,55	180,90	1,23
2,87	22,4	28,0	"	1,55	182,45	1,22 +
2,91	23,5	28,1	"	1,56	184,01	1,20
2,91	20,8	28,0	"	1,57	185,58	1,19 +

Fortsetzung von Tabelle 22

p	t Raum-	t Bad-	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf bei einem Abbauschritt	Gesamtmenge abgegebener Wasserd.	in fester Form vorliegendes Hydrat
(Torr)		(°C)		(mg)	(mg)	
2,82	22,3	28,0	C + V_1	1,52	187,10	1,17
2,87	22,0	28,1	"	1,55	188,65	1,16 +
2,82	23,0	28,1	"	1,52	190,17	1,15
2,87	24,2	28,0	"	1,54	191,78	1,13 +
2,87	22,3	28,0	"	1,55	193,26	1,12
2,87	20,2	28,1	"	1,53	194,79	1,10
2,69	21,7	28,0	"	1,45	196,24	1,09
1,77	20,9	28,0	"	0,96	197,20	1,08
1,60	20,7	28,1	"	0,87	198,07	$1,06_7$
1,56	21,1	28,0	C	0,30	198,37	$1,06_4$
1,45	21,4	28,0	"	0,28	198,65	$1,06_2$
1,45	22,3	28,0	"	0,28	198,93	$1,05_8$
1,00	20,5	28,0	"	0,20	199,13	$1,05_6$
1,00	20,6	28,0	"	0,20	199,33	$1,05_4$
0,89	19,2	28,0	"	0,18	199,51	$1,05_3$
0,55	23,5	28,0	C+V_1+V_2	1,57	201,08	1,04
0,87	21,2	28,0	"	1,57	202,65	1,03
0,88	20,7	28,0	"	1,59	204,24	1,01
0,86	21,6	28,0	"	1,55	205,79	0,99
0,85	23,1	28,1	"	1,52	207,31	0,98
0,86	20,4	28,1	"	1,56	208,87	0,96
0,84	22,5	28,0	"	1,51	210,38	0,95
0,89	18,3	28,0	"	1,62	212,00	0,93

Die mit einem + versehenen Werte sind in Abb. 9 aus zeichnerischen Gründen nicht berücksichtigt.

Nach den Messungen wurden der P_2O_5-Kolben und der Substanzkolben gewogen:

1. Gewicht des P_2O_5-Kolbens 58,21622 g
   Gewichtszunahme 0,21222 g

2. Gewicht des Substanzkolbens 55,60137 g
Gewichtsabnahme 0,21353 g

Der in der folgenden Tabelle angegebene Wasserdampfpartialdruck wurde durch Anwendung der Formel (8) auf Seite 36 ermittelt.

Tabelle 23
Isothermer Abbau von $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$

Eingewogene Substanzmenge: 0,78797 g
Gewicht des evakuierten Substanzkolbens: 56,18971 g
Gewicht des evakuierten P_2O_5-Kolbens: 58,33352 g

$p_{ges.}$	p_{HBr} gem.	p_{HBr} korr.	p_{H_2O}	t Raum-	t Bad-	angeschlossene Volumina	Menge Wasserdampf b. einem Abbauschritt	Gesamtmenge abgegebener Wasserd.	in fester Form vorliegendes Hydrat
(Torr)				(°C)			(mg)	(mg)	
8,05	-	-	8,05	22,9	56,5	C	1,57	1,57	0,97
8,05	-	-	8,05	22,7	56,6	"	1,57	3,14	0,94
8,43	0,51	0,72	7,71	23,4	56,5	"	1,50	4,64	0,91
8,47	0,63	0,65	7,82	23,6	56,6	$C + V_1$	4,20	8,84	0,84
8,68	0,84	0,87	7,81	22,8	56,5	"	4,20	13,04	0,76
8,72	1,01	1,03	7,69	23,7	56,4	"	4,12	17,16	0,68
9,11	1,35	1,40	7,71	22,5	56,5	"	4,14	21,30	0,60
9,19	1,48	1,50	7,69	23,0	56,5	"	4,13	25,43	0,53
9,23	1,52	1,53	7,70	23,5	56,5	"	4,13	29,56	0,45
9,53	1,77	1,81	7,72	22,4	56,5	"	4,16	33,72	0,37
9,73	2,02	2,05	7,68	23,8	56,6	"	4,11	37,83	0,30
9,86	2,19	2,22	7,64	22,5	56,6	"	4,11	41,94	0,22
10,16	2,49	2,53	7,63	23,1	56,4	"	4,10	46,04	0,15
10,58	2,91	2,98	7,60	22,4	56,5	"	4,09	50,13	0,07
6,92	3,08	3,10	3,82	24,2	56,5	"	2,04	52,17	0,03
5,41	3,46	3,52	1,89	23,7	56,5	C	1,02	53,19	$0,01_3$
4,29	3,54	3,58	0,71	22,5	56,5	"	0,14	53,33	$0,01_1$
3,81	3,59	3,61	0,20	21,9	56,4	"	0,04	53,37	$0,01_1$

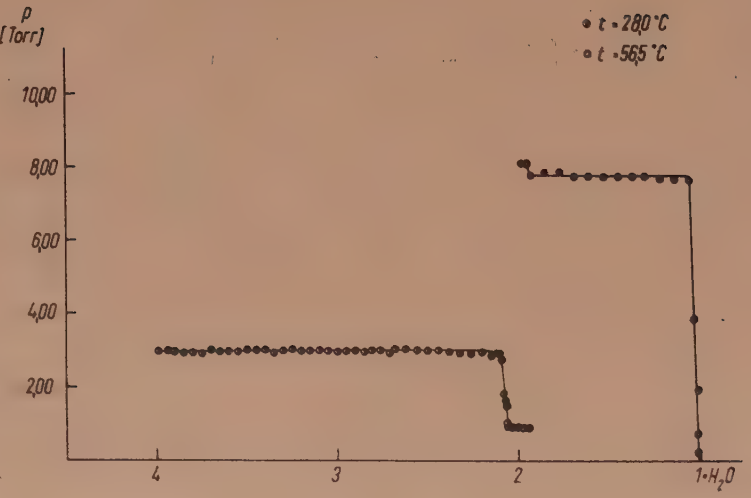

Abbildung 9:
Isothermer Abbau der Oxo-hydroxo-dibromo-vanadin(IV)-säure-Hydrate. Auf der Abszisse sind die Werte für das analytische Verhältnis H_2O : $VOBr_2$ angegeben.

In der Tabelle 24 sind die gravimetrisch bestimmten Werte den volumetrisch ermittelten gegenübergestellt. Die von der Substanz abgegebene Bromwasserstoffmenge wurde gravimetrisch durch Subtraktion der gemessenen Gewichtszunahme des P_2O_5-Kolbens von der Gewichtsabnahme des Substanzkolbens bestimmt. Nach den volumetrischen Messungen ergibt sich durch Anwendung der Formel 1, Seite 11, für die Bromwasserstoffmenge:

1. $p = 3{,}08$ Torr, $t = 24{,}2^{\circ}$, $v = V_1 = 351{,}37$ ml, $m =$ 4,73 mg HBr
2. $p = 3{,}59$ Torr, $t = 21{,}9^{\circ}$, $v = C + P_2O_5\text{-}K = 281{,}91$ ml, $m = 4{,}45$ mg HBr
3. $p = 3{,}59$ Torr, $t = 56{,}5^{\circ}$, $v = SK = 80{,}94$ ml, $m =$ 1,14 mg HBr

Gesamtmenge: 10,32 mg

Tabelle 24

Gewicht des evakuierten Substanzkolbens nach dem Abbau: 56,12403 g
Gewicht des evakuierten P_2O_5-Kolbens nach dem Abbau: 58,38762 g

abgegebene Menge H_2O

volumetrisch		gravimetrisch	
mg H_2O	Mole H_2O je Mol $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$	mg H_2O	Mole H_2O je Mol $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$
53,37	0,989	54,10	1,004

abgegebene Menge HBr

volumetrisch		gravimetrisch	
mg HBr	Mole HBr je Mol $H[VO(OH)Br_2]$	mg HBr	Mole HBr je Mol $H[VO(OH)Br_2]$
10,32	0,043	11,8	0,048

3. Analysen des Abbauprodukts

Nach Beendigung des durch die Abb. 9 wiedergegebenen Abbaus wurde das bei 28,0° C erhaltene Produkt analysiert. Vor den Bestimmungen wurde die zu untersuchende Substanz im Kölbchen kräftig geschüttelt, um für die Entnahme der zu analysierenden Proben ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten.

Nach den volumetrischen Messungen hatte die Substanz die Zusammensetzung $H[VO(OH)Br_2]\cdot 0{,}93\ H_2O$. Das entspricht einem VO^{++}-Gehalt von 25,60 % und einem Bromidgehalt von 61,11 %. Die in Tabelle 25 zusammengestellten Werte stimmen hiermit gut überein.

Für $H[VO(OH)Br_2]\cdot H_2O$ berechnet sich VO^{++} = 25,47 %, Br^- = 60,82 %. Dem Endprodukt des Abbaus bei 28,0° C war, wie aus der Abb. 9 ersichtlich, schon ein Anteil der durch weitere Wasserabspaltung entstandenen Verbindung $H[VO(OH)Br_2]$ (analytische Zusammensetzung: $VOBr_2\cdot H_2O$) beigemengt. Aus den Daten der Tab. 23 ergibt sich für die Zusammensetzung des Produkts, bevor die weitere Abspaltung von Wasser eintrat: $H[VO(OH)Br_2]\cdot 0{,}01\ H_2O$ bzw. $VOBr_2\cdot 1{,}01\ H_2O$.

Tabelle 25

α) permanganometrische Titrationen

Einwaage	Verbrauch $KMnO_4$-Lsg. (t = 0,10003)		VO^{++}	% VO^{++}
(g)	I	II	(g)	
0,23714	9,09	9,10	0,06088	25,67
0,21389	8,25	8,25	0,05525	25,83
0,34212	13,15	13,15	0,08807	25,74
			Mittel	25,75 %

Fortsetzung von Tabelle 25

β) Bromidbestimmungen

Einwaage (g)	Auswaage AgBr (g)	Br^- (g)	% Br^-
0,24038	0,34402	0,14638	60,90
0,27496	0,39727	0,16904	61,48
		Mittel	61,19 %

4. Messung der Temperaturabhängigkeit der Wasserdampftension

Die Messungen wurden nach der in Abschnitt III angeführten Methode ausgeführt. Sie zeigten, daß das Trihydrat der Oxo-hydroxo-dibromo-vanadin(IV)-säure und ebenso ihr Monohydrat in den in den Tabellen 26 und 27 angegebenen Temperaturbereichen ausschließlich mit Wasserdampf im Gleichgewicht stehen. Die Oxo-hydroxo-dibromo-vanadin(IV)-säure selbst wird dagegen unter HBr-Abspaltung zersetzt. Wie Absorptionsmessungen an P_2O_5 (vgl. S. 46) zeigten, wird von dieser Verbindung unter den gleichen Versuchsbedingungen kein Wasser abgespalten.

In den Abbildungen 10-12 sind die Logarithmen der gemessenen Drucke in Abhängigkeit von 1/T aufgetragen. Die Meßergebnisse finden sich in den Tabellen 26 - 28. Die p-Werte von Tab. 28 und von Abb. 12 geben die HBr-Tension an. Aus den einzelnen Daten wurden in der auf S. 47 angegebenen Weise die Konstanten A und B der A u g u s t schen Formel berechnet und hieraus die Enthalpiewerte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

Am Schluß der Tabelle 28 sind vier Druck-Temperaturpaare angegeben, die an der aus VO_2 und HBr dargestellten Substanz gemessen wurden. Sie sind in Abb. 12 durch halb ausgefüllte Kreise kenntlich gemacht. Die Werte bestätigen den schon aus den Röntgenogrammen (s. S. 58) gezogenen Schluß, daß die aus VO_2 und HBr dargestellte Verbindung mit der durch Abbau von $H[VO(OH)Br_2]\cdot H_2O$ dargestellten identisch war.

Tabelle 26

Tensiometrische Messungen von $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$

t (°C)	T (°K)	1/T	$(1/T)^2$	p_{H_2O} (Torr)	log p_{H_2O}	1/T · log p_{H_2O}
29,5	302,66	0,003304	0,000010916416	3,6	0,5563	0,0018380152
30,5	303,66	3293	10843849	4,1	0,6128	20179504
34,3	307,46	3253	10582009	5,3	0,7243	23561479
38,0	311,16	3214	10329796	6,6	0,8195	26338730
40,7	313,86	3186	10150596	8,4	0,9243	29448198
40,8	313,96	3185	10144225	8,8	0,9445	30082325
46,4	319,56	3129	9790641	12,0	1,0792	33768168
50,7	323,86	3088	9535744	16,3	1,2122	37432736
53,9	327,06	3058	9351364	19,5	1,2900	39448200
60,6	333,76	2996	8976016	30,2	1,4800	44340800
63,5	336,66	2970	8820900	35,8	1,5539	46150830
68,1	341,26	2930	8584900	45,8	1,6609	48664370
68,9	342,06	2924	8549776	48,2	1,6831	49213844
73,4	346,56	2886	8328996	62,0	1,7924	51728664
78,1	351,26	2847	8105409	80,3	1,9047	54226809
79,5	352,66	2836	8042896	84,7	1,9279	54675244
82,6	355,76	2811	7901721	106,5	2,0274	56990214
83,8	356,96	2802	7851204	109,2	2,0382	57110364
86,9	360,06	2777	7711729	126,1	2,1004	58328108
92,7	365,86	2733	7469289	166,0	2,2201	60675333
		0,060222	0,000181987476		28,5521	0,0840744072

Tabelle 27

Tensiometrische Messungen von $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$

t (°C)	T (°K)	1/T	$(1/T)^2$	p_{H_2O} (Torr)	log p_{H_2O}	1/T · log p_{H_2O}
48,4	321,56	0,003110	0,000009672100	4,5	0,6532	0,0020314520
46,3	319,16	3130	9796900	3,8	0,5798	18147740
52,4	325,56	3072	9437184	6,0	0,7782	23906304
56,5	329,66	3034	9205156	8,4	0,9243	28043262
62,1	335,26	2983	8898289	11,1	1,0453	31181299
65,8	338,96	2950	8702500	14,3	1,1553	34081350
68,4	341,56	2928	8573184	17,2	1,2355	36175440
70,9	344,06	2907	8450649	19,4	1,2878	37436346
73,9	347,06	2881	8300161	23,5	1,3711	39501391
77,4	350,56	2853	8139609	29,1	1,4639	41765067
81,5	354,66	2820	7952400	37,2	1,5705	44288100
86,2	359,36	2783	7745089	50,5	1,7033	47402839
89,2	362,36	2760	7617600	63,1	1,8000	49680000
92,5	365,66	2735	7480225	75,8	1,8797	51409795
97,2	370,36	2700	7290000	109,9	2,0410	55107000
101,8	374,96	2667	7112889	144,4	2,1596	57596532
105,6	378,76	2640	6969600	171,8	2,2350	59004000
108,7	381,86	2619	6859161	191,7	2,2826	59781294
		0,051572	0,000148202696		26,1661	0,0734822279

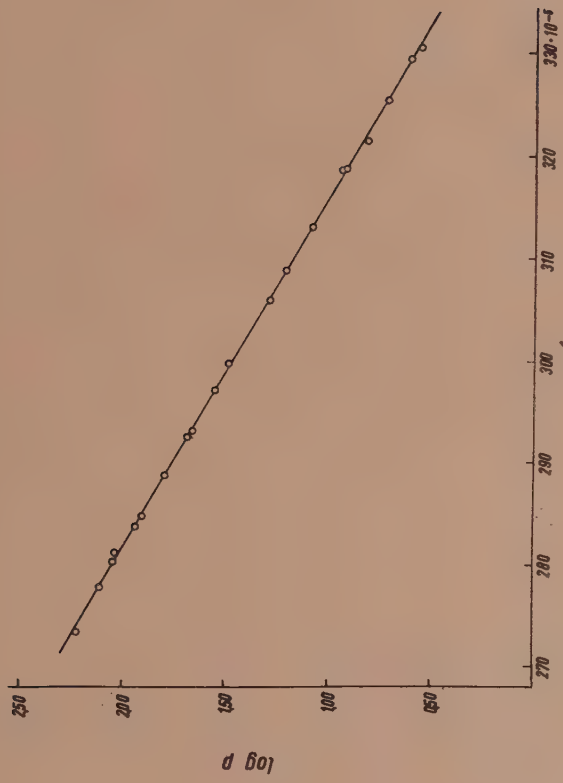

Abbildung 10: Tensionskurve von $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$

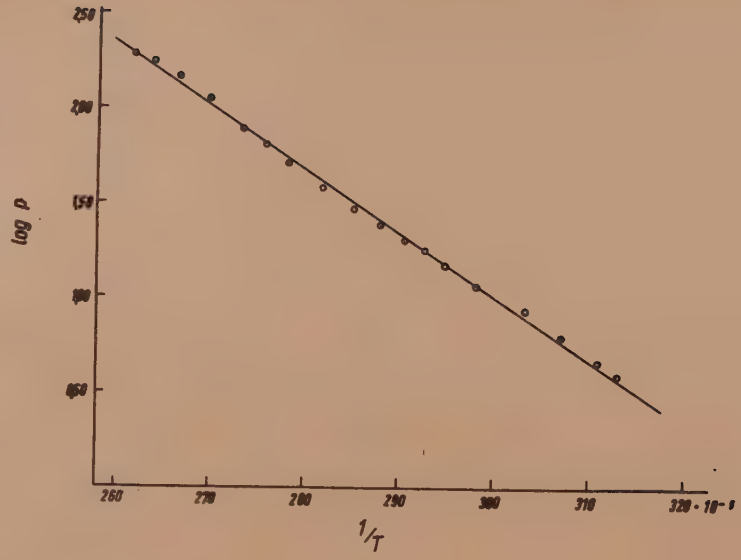

Abbildung 11: Tensionskurve von $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$

Tabelle 28

Tensiometrische Messungen von $H[VO(OH)Br_2]$

t (°C)	T (°K)	1/T	$(1/T)^2$	p_{HBr} (Torr)	log p_{HBr}	1/T · log p_{HBr}
$52,7_5$	325,91	0,003068	0,000009412624	2,8	0,4472	0,0013720096
$56,4_5$	329,61	3034	9205156	3,6	0,5563	16878142
$63,5_5$	336,71	2970	8820900	5,1	0,7076	21015720
67,3	340,46	2937	8625969	6,0	0,7782	22855734
73,5	346,66	2885	8323225	8,3	0,9191	26516035
75,9	349,06	2865	8208225	8,8	0,9445	27059925
81,1	354,26	2823	7969329	11,5	1,0607	29943561
85,0	358,16	2792	7795264	13,5	1,1303	31557976
89,3	362,46	2759	7612081	15,9	1,2014	33146626[1)]
95,9	369,06	2710	7344100	21,4	1,3304	36053840
109,4	382,56	2614	6832996	35,5	1,5502	40522228
72,3	345,46	2895	8381025	7,6	0,8808	25499160
76,5	349,66	2860	8179600	9,5	0,9777	27962220
89,3	362,46	2759	7612081	16,3	1,2122	33444598
104,4	377,56	2649	7017201	27,4	1,4378	38087322
		0,042620	0,000121339776		15,1344	0,0424263183

Tabelle 29

	$H[VO(OH)Br_2]\cdot 3H_2O$	$H[VO(OH)Br_2]\cdot H_2O$	$H[VO(OH)Br_2]$
A	$10,18_3$	$11,06_4$	$7,76_2$
B	2907,8	3354,2	2376,9
ΔH	6,65 kcal/Mol H_2O	15,3 kcal/Mol H_2O	5,45 kcal/Mol HBr

1) In der Zeichnung nicht berücksichtigt, da praktisch identisch mit den Daten der vorletzten Reihe.

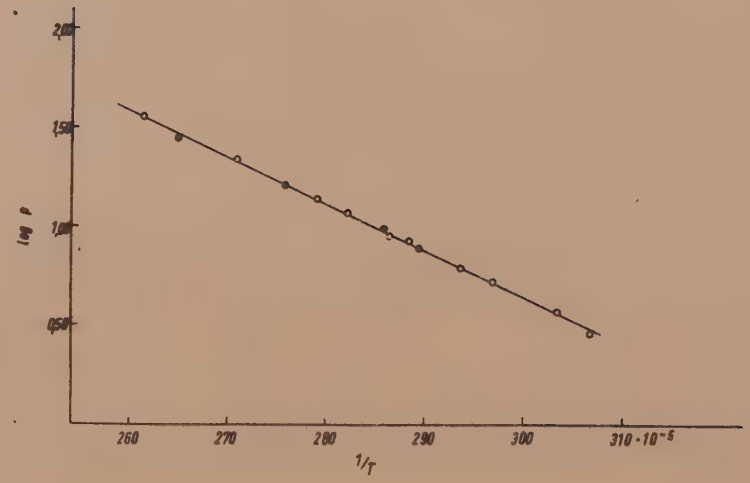

Abbildung 12: Tensionskurve von $H[VO(OH)Br_2]$

Zusammenfassung

Die Verbindungen der analytischen Zusammensetzung $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$, $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$, $VOCl_2 \cdot H_2O$, $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$, $VOBr_2 \cdot 2\ H_2O$ und $VOBr_2 \cdot H_2O$ wurden dargestellt und untersucht.

Die Verbindungen $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$ und $VOBr_2 \cdot 4\ H_2O$ wurden durch Reduktion von Vanadinpentoxid mit Chlorwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffsäure erhalten. Beide Verbindungen lassen sich auch durch Lösen von Vanadin(IV)-oxid in den konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren darstellen. Hierbei erhält man zunächst instabile Zwischenstufen. Bei der Reduktion des Vanadinpentoxids mit konzentrierter Salzsäure erhält man eine blaue Lösung. Dagegen erhält man, wenn man Vanadindioxid in konzentrierter Salzsäure löst, zunächst eine g r ü n e Chloridlösung. In dieser liegt, wie nachgewiesen werden konnte, das Vanadin in einem anodischen Komplex gebunden vor. Aus der Lösung kristallisiert aber das b l a u e Vanadin(IV)-oxid-chlorid-Tetrahydrat aus. Dieses ist auch in Lösung blau und enthält das Vanadin als kationischen Bestandteil.

Die konzentrierte Bromidlösung dagegen ist zunächst b l a u gefärbt. Beim Stehen kristallisiert aus ihr jedoch unter gleichzeitiger Farbänderung der Lösung eine g r ü n e Verbindung aus, von der sich nachweisen ließ, daß sie die Konstitution $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$ hat.

Vanadin(IV)-oxid läßt sich quantitativ mit Chlor- bzw. Bromwasserstoffgas umsetzen. Man erhält dabei die Verbindungen $VOCl_2 \cdot H_2O$ und $H[VO(OH)Br_2]$. Beide Verbindungen zerfallen bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Wasser wird von ihnen dagegen nicht abgegeben.

Bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung haben die im festen Zustande vorliegenden Hydrate des Chlorids und des Bromids eine verschiedene Konstitution. Die verschiedene Konstitution ergab sich sowohl aus Überführungsmessungen als aus salzkryoskopischen Untersuchungen.

Die Existenz sämtlicher oben angeführter Hydrate konnte durch den isothermen Abbau sichergestellt werden.

Die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks von der Temperatur wurde bei den einzelnen Hydraten bestimmt. Ebenso wurde bei den Verbindungen $VOCl_2 \cdot H_2O$ und $H[VO(OH)Br_2]$, die nicht unter Wasserabspaltung sondern unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zerfallen, die Abhängigkeit des Halogenwasserstoffdrucks von der Temperatur bestimmt. In allen Fällen wurde eine der A u g u s t schen Formel entsprechende lineare Abhängigkeit zwischen log p und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur festgestellt. Aus den Meßdaten wurden die Konstanten A und B der A u g u s t schen Formel sowie die Teilbildungsenthalpien der Verbindungen $VOCl_2 \cdot 4\ H_2O$, $VOCl_2 \cdot 2\ H_2O$, $VOCl_2 \cdot H_2O$, $H[VO(OH)Br_2] \cdot 3\ H_2O$, $H[VO(OH)Br_2] \cdot H_2O$ und $H[VO(OH)Br_2]$ berechnet.

Literatur

(1) G. Hüttig, Z. f. angew. Chem. 114, 161 (1920).

(2) E. Zintl u. H. Leverkus, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 243, 3 (1940).

(3) W. Pestlin, Diplomarbeit Universität Hamburg: "Der isotherme Abbau von Vanadylsulfathydraten". (1957)

(4) D'Ans-Lax, Taschenbuch f. Chemiker, 2. Aufl., (1949).

(5) J. J. Berzelius, Analen der Chemie und Physik 22, 23 (1831).

(6) Ref. Merck's Index, 5. Aufl. 350 (1927).

(7) R. Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, Die Elemente der fünften Gruppe 720 (1907).

(8) Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. Vb, Die Elemente der V. Nebengruppe (1957).

(9) A. Guyard, Bull. Soc. Chim. (2) 25, 350 (1876).

(10) G. Zenke, Dissertation Universität Hamburg: "Darstellung und Untersuchungen des Systems Li/Sr". (1960)

(11) W. D. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, 2. Bd., 11. Aufl. (1949).

(12) E. Kordes u. F. Langenhoff, Z. f. Elektrochemie 63, 627 (1959).

(13) K. F. Jahr, Z. f. Elektrochemie 56, 65 (1952).

(14) H. Remy, Lehrbuch der Anorg. Chemie, 9. Aufl., Bd. I (1957).

(15) H. Wigand, Dissertation Universität Hamburg: "Perchlorate des Vanadins und des 2-wertigen Chroms". (1949)

(16) H. A. Sommer, Dissertation Universität Hamburg: "Das System Vanadylsulfat-Schwefelsäure-Wasser und die Struktur von 2 $VOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$". (1958)

(17) R. Bunsen u. F. Mohr, Handb. der analyt. Chemie, Teil III, Bd. Vb, V. Nebengr. (1957) (Zitat).

(18) G. Hüttig, Z. f. angew. Chemie 35, 391 (1922).

(19) G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie (1954).

(20) H. B. Baker, Journal Chem. Soc. 65, 611 (1894).

(21) H. Trann, Z. f. physik. Chemie 105, 398 (1923).

(22) J. Collins, Journ. phys. Chem. 37, 228 (1933).

(23) R. Löwenherz, Z. phys. Chem. 18, 71 (1895).

(24) G. Brodale u. W. F. Giauque, J. Amer. chem. Soc. 80, 2042 (1958).

(25) H. Uhlig u. W. Jost, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, 6. u. 7. Aufl. 1954.

Lebenslauf

Am 15. August 1930 wurde ich als Sohn des Lehrers Carl Pestlin und seiner Ehefrau Frida, geb. Lindemann, in Hamburg geboren.

Vom April 1937 bis zum August 1941 besuchte ich die Volksschule Eilbektal in Hamburg und trat dann in die Oberschule für Jungen "Auf der Uhlenhorst" Hamburg über, die ich bis zum Juli 1943 besuchte. Nach dem Verlust unserer Wohnung bei den Bombenangriffen im Juli 1943 wurden meine Mutter und ich - mein Vater leistete seit 1941 Wehrdienst - nach Rathenow/Havel evakuiert. Hier nahm ich als Gastschüler am Unterricht in der Städtischen Oberschule für Jungen bis zum Februar 1945 teil. Nach der Rückkehr nach Hamburg im November 1945 trat ich wieder in die Oberschule für Jungen Uhlenhorst-Barmbek ein, an der ich im Februar 1950 mein Abitur ablegte.

Im Wintersemester 1950/51 wurde ich für das Studienfach Chemie an der Universität Hamburg immatrikuliert. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im Sommersemester 1954 ab. Im Juli 1957 wurde mir das Diplom ausgestellt. Im gleichen Monat wurde ich mit der Verwaltung der Amtsgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten betraut.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten: Bagge, Bode, Briegleb, Drescher-Kaden, Fleischmann, Groth, Harteck, Heyns, Holleck, Jantzen, Lietz, Mevius, Neuert, Remy, Riesenfeld, Rose, Rosenbohm, Schlubach, Schulze, Wicke.

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4